

N° d'ordre : 25

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MARSEILLE

pour l'obtention

DU TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

PAR

Jacques DUPASQUIER

Licencié ès Sciences

RECHERCHES SUR LES RÉACTIONS
EXERCÉES ENTRE LES ACIDES
SULFHYDRIQUE ET SULFUREUX

Soutenue le 9 Février 1951 devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. A. TIAN, Président,

E. CALVET
P. ROUARD } Examinateurs

MARSEILLE

IMPRIMERIE MARSEILLAISE

24, Avenue du Prado

1951

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MARSEILLE

pour l'obtention

DU TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

PAR

Jacques DUPASQUIER

Licencié ès Sciences

RECHERCHES SUR LES RÉACTIONS
EXERCÉES ENTRE LES ACIDES
SULFHYDRIQUE ET SULFUREUX

Soutenue le 9 Février 1951 devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. A. TIAN, Président,

E. CALVET }
P. ROUARD } Examinateurs

MARSEILLE

IMPRIMERIE MARSEILLAISE

24, Avenue du Prado

1951

UNIVERSITÉ D'ALGER
FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

THÈSE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MARSEILLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES

par M. JACQUES LAFARGE



RECHERCHES
EXERCICES EN LES ACIDES
SULFONIQUE ET SULFONATE

Présentée et soutenue publiquement le 15 Mars 1924

MM. A. TROUSSEAU, A. TROUSSEAU, A. TROUSSEAU

Président du jury, Rapporteur, Examinateur

Le 15 Mars 1924

Le 15 Mars 1924

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur :

M. Fr. MARTY

Maître de Conférences de Mathématiques

(14 juin 1940)

Doyen et Professeur Honoraire :

M. A. MARCHAUD

Professeurs Honoraires :

MM. M. CAULLERY, J. PERES, G. PETIT, P. SEVE, J. BOSLER,

M. KOLLMANN, R. THIRY

Doyen : M. P. CHOUX

Assesseur : M. P. ROUARD

Secrétaire : M. H. LANFRANCHI

Professeurs :

MM. A. TIAN	Chimie générale
E. TRAYNARD	Calcul différentiel et intégral
L. MARGAILLAN	Chimie industrielle
C. CORROY	Géologie et minéralogie
P. CHOUX	Botanique générale
R. CERIGHELLI	Agronomie tropicale
P. ROUARD	Physique générale
J. VALENSI	Mécanique des fluides
P. DESNUELLE	Chimie biologique
M. ABELOOS	Zoologie générale
R. MÉRIGOUX	Physique industrielle
P. VINCENSINI	Mécanique rationnelle
E. CALVET	Chimie M. P. C. - S. P. C. N.
P. BENOIT	Physiologie
C. FEHRENBACH	Astronomie

Professeurs sans Chaire :

MM. C. JAUSERAN	Physique M. P. C.
A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère
M. EGER	Mathématiques générales

Maîtres de Conférences :

MM. J. PERES	Biologie animale
R. MOLINIER	Biologie végétale
G. CARPENI	Chimie P. C. B.
H. CABANNES	Mathématiques M. P. C.
P. COTTON	Physique P. C. B.

Chargés de Conférences :

MM. J. ROUCH	Océanographie
G. MALCUIT	Botanique appliquée
J. TIMON-DAVID	Zoologie agricole
Mme S. TAXY-FABRE	Géographie physique et appliquée
B. GOUZON	Physiologie
M. NAUDET	Chimie analytique
M. MERCIER	Géologie S. P. C. N.
Cl. GOUVERNET.	Sciences naturelles
G. MORIN	Physiologie générale
L. DELPECH	Psychologie
J. BRUN	Mathématiques
P. MÉTRAL	Mathématiques
R. PAINTANDRE	Mathématiques
V. CHARLIER DE CHILLY.	Mathématiques-Physique
L. DURAND	Physique

Mâîtres de Conférences Honoraires :

MM. H. BIMAR, D. RICARD

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. TIAN

Au Maître.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

JACQUES DUPASQUIER

RECHERCHES
SUR LES
RÉACTIONS EXERCÉES
ENTRE LES ACIDES
SULFHYDRIQUE ET SULFUREUX



INTRODUCTION

La réaction : $(1) \ 2 \text{SH}_2 + \text{SO}_2 = 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$
connue depuis 1812, a été étudiée à plusieurs reprises entre gaz. Elle n'a jamais été étudiée entre solutions, d'une manière systématique. C'est cette étude de la réaction entre solutions qui fait l'objet de nos travaux.

Cette recherche se justifie par l'importance de la réaction du point de vue théorique et pratique. D'une part, en effet, l'action de SH_2 sur SO_2 en solution donne naissance non seulement à S et H_2O , mais encore à une série de produits intéressants, d'ailleurs sujets à controverses (peut-être le composé primaire $\text{S}_2\text{O}_2\text{H}_2$ ou son anhydride S_2O , plus probablement de l'acide pentathionique $\text{S}_5\text{O}_6\text{H}_2$ et d'une manière générale des acides thioniques vrais de formule $\text{S}_n\text{O}_6\text{H}_2$). Nous pouvons espérer apporter quelques renseignements sur la formation de ces produits. D'autre part, l'intérêt pratique de la réaction (1) est évident puisqu'elle permet d'obtenir un produit de valeur, le soufre, à partir des gaz SH_2 et SO_2 qui sont des déchets industriels. Nous verrons d'ailleurs qu'une application pratique précise, — l'épuration des gaz de lignites, — peut être envisagée.

Après un exposé bibliographique rappelant les principaux travaux exécutés entre gaz, dont nous retirerons quelques indications utiles pour le but que nous nous proposons d'atteindre, nous définirons dans une *première partie*, une méthode nouvelle pour préparer, titrer, conserver les solutions SO_2 et SH_2 à l'abri de l'air, après avoir rendu compte des difficultés créées dès nos premiers dosages, par la présence de l'oxygène atmosphérique et de l'oxygène dissous. Nous montrerons l'efficacité du procédé que nous avons institué, à l'aide de plusieurs séries d'expériences.

Dans une *deuxième partie*, nous procéderons à une étude comparée des méthodes de dosage des solutions sulfhydrique et sulfureuse séparément d'abord, puis après réaction mutuelle. Nous évaluerons la précision sur laquelle on peut compter; ces considérations permettront d'arrêter notre choix.

Enfin, dans une *troisième partie*, nous étudierons la décomposition mutuelle de SH_2 et de SO_2 , en prenant pour base la

réaction (1) que nous appellerons réaction *fondamentale*; les autres réactions qui peuvent l'accompagner étant considérées comme secondaires.

Laissant fixes, la température et les concentrations relatives en SH_2 et SO_2 , nous étudierons comment varie, en fonction du temps, le rendement de la réaction fondamentale. Nous verrons notamment si à 1 molécule de SO_2 disparue correspondent 2 molécules de SH_2 .

Nous nous livrerons à la même étude, à des températures différentes, et ensuite, avec des concentrations relatives en SH_2 et SO_2 variées, en cherchant toujours si à 1 molécule de SO_2 disparue correspondent bien 2 molécules de SH_2 , de manière à déceler d'autres réactions qui n'engagent pas les réactifs dans le même rapport.

Nous aurons à exprimer ces résultats en définissant un coefficient ou une expression qui caractérise bien l'importance des réactions secondaires par rapport à la réaction fondamentale.

Enfin, nous tirerons les conclusions de cette étude, notamment les conditions de la formation éventuelle d'acides thioniques et nous indiquerons les applications pratiques qu'on peut espérer retirer des résultats obtenus.

*
**

TRAVAUX ANTERIEURS

Réaction entre gaz.

Le plus ancien mémoire relatif à la réaction



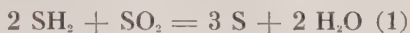
est dû à CLUZEL en 1812 [1] (1). L'auteur paraît considérer la réaction comme bien connue et se prêtant à une expérience de cours classique. Cette expérience était sans doute faite en solution ou entre gaz humides, car son travail consiste à démontrer qu'elle ne se produit pas si on fait passer le gaz sur du chlorure de calcium. Il devançait ainsi les travaux beaucoup plus étendus de BAKER [2] et de MELLOR et RUSSEL [3], qui ont montré que beaucoup de réactions entre gaz présentant une

(1) Les chiffres entre crochets renvoient à la table bibliographique, à la fin du mémoire.

affinité aussi énergique que l'hydrogène et l'oxygène, ne se produiraient absolument pas si les gaz étaient rigoureusement secs.

On trouve ensuite un certain nombre de travaux plus ou moins qualitatifs, effectués toujours en présence d'eau, entre 1856 et 1872 : MULDER [4], CORENWINDER [5], GRIPON [6], DE LUCA et UBALDINI [7], MYERS [8].

On rencontre en 1908 une indication intéressante sur la réaction entre gaz secs : LOSANITCH [9] observe que l'équilibre



est déplacé vers la droite, et que le soufre se dépose en plus grande quantité à une température donnée, quand on provoque la « décharge obscure », c'est-à-dire une effluve électrique, dans le mélange gazeux.

L'importance pour cette réaction de l'humidité a été encore étudiée en 1909 et 1911 par BAKER [10].

Les premiers travaux réellement quantitatifs sur la réaction (1) paraissent dater de 1918. Ce sont ceux de LEWIS et RANDALL [11] et de RANDALL et BICHOWSKI [12]. Ils ont opéré sur des gaz *secs* mais à haute température, 445° dans le premier cas, température supérieure à 880° dans le second. A supposer qu'à ces températures (où l'hydrogène sulfuré est dissocié) toute trace de vapeur d'eau ait été éliminée, on voit que l'inhibition de la réaction produite par l'absence d'eau n'est que relative. On peut se demander comment ces auteurs ont été conduits à opérer à des températures aussi élevées. Il semble qu'ils aient considéré « à priori » que l'étude exclusive en phase gazeuse était seule susceptible de conduire à des résultats théoriquement interprétables et intéressants *et aussi que la réaction en présence de l'humidité était si rapide qu'elle ne se prêterait pas facilement à des mesures de vitesse* que par suite il fallait opérer entre gaz secs et porter la température assez haut pour que la réaction ait lieu d'une manière notable. La seule indication qu'ils donnent à ce sujet est la suivante :

« Quand on fait passer un mélange de SO_2 et de SH_2 humides dans un tube de verre transparent à 60°, il ne se dépose que très peu de soufre. Mais quand le tube est dépoli (intérieurement), du soufre se dépose rapidement à la même température. »

Cette indication est fort intéressante. Elle conduit à penser que non seulement la présence d'humidité est importante, mais encore que la paroi joue un rôle catalyseur non moins important. C'est ce qui a servi de point de départ au travail plus récent de TAYLOR et WESLEY [13]. D'après ces auteurs, l'indication donnée plus haut sur le dépôt de soufre à 60° dans un

tube de verre poli ou dépoli est la seule que l'on trouve dans la littérature jusqu'en 1927 sur la nature de la réaction.

Nous retiendrons de l'exposé de TAYLOR et WESLEY les indications suivantes, intéressantes en ce qui concerne l'influence de l'humidité sur la vitesse et le rendement de la réaction :

Ces auteurs ont employé une méthode dite « dynamique ». Elle consiste à faire passer les gaz, individuellement séchés par la traversée de longs tubes en U remplis d'anhydride phosphorique, puis mélangés en proportions connues, dans une chambre à réaction maintenue à température constante dans un four électrique. A la sortie de la chambre à réaction, les gaz traversaient un ballon réfrigérant, situé hors du four; le refroidissement s'y produisait ainsi que le dépôt de soufre. La principale originalité de leur montage consistait en ce que ce ballon de refroidissement était maintenu à une température comprise entre 100° et 110° C. Le soufre pouvait de la sorte s'y condenser, *mais non la vapeur d'eau*. La condensation de cette vapeur, même à l'état de traces, a faussé selon eux, toutes les tentatives antérieures d'étude quantitative de la réaction. « Si, disent-ils, on laisse se condenser la moindre goutte d'eau en présence de l'hydrogène sulfuré et du gaz sulfureux, ces gaz réagissent très rapidement dans la solution ainsi formée, en produisant du soufre et une nouvelle quantité d'eau ». D'après cela, *la réaction en présence d'eau serait non seulement très rapide, mais encore, semble-t-il, complète* en raison de la production d'eau toujours renouvelée par la réaction même.

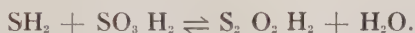
SCHAFFNER et HILBIG [14] indiquent en 1878 que « si l'on fait réagir SH_2 sur une solution de SO_2 , on obtient un liquide laiteux contenant bien du soufre en suspension, mais en retenant beaucoup en solution à l'état d'acides thioniques, principalement $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$. Mais, en présence d'une solution de Ca Cl_2 et Mg Cl_2 , ces composés acides se détruisent et il se forme un précipité floconneux de soufre. Il faut une molécule de ces sels pour 7 atomes de S total. »

Ils rejoignent par là BERTHELOT [15] qui précise : « Les oxydants agissent énergiquement sur l'hydrogène sulfuré dont le rôle est celui d'un réducteur assez puissant. Si l'on verse un peu d'acide nitrique fumant dans un flacon rempli de ce gaz, il y a inflammation et production de vapeurs rouges et de soufre. Le gaz hypochloreux provoque aussi son inflammation. L'acide sulfureux lui-même lui cède de l'oxygène, *mais il faut que les gaz soient humides*. Il se forme de l'eau, du soufre et de l'acide pentathionique :



Réactions en solution.

Au sujet de l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux en solution, les travaux antérieurs sont assez confus. Suivant certains auteurs [16] la première réaction donnerait lieu à la formation de $S_2 O_2 H_2$.

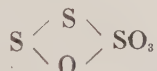


On aurait encore :



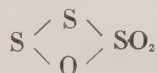
RASCHIG [17] qui a surtout contribué à l'étude de la question, considère comme préliminaire cette dernière réaction.

Il envisagerait aussi des réactions de condensation avec $SO_2 H_2$ ce qui donnerait en milieu acide

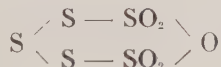


Ce corps se dédoublerait à son tour en SO et $S = SO_2$.

On peut également concevoir l'action de



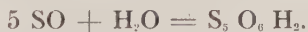
sur lui-même pour fournir SO et l'acide pentathionique,



De toute manière, il se ferait de l'acide pentathionique, soit par l'action de $S_3 O_3$ sur lui-même, soit encore par l'intermédiaire du sous-oxyde SO :



qui, si le milieu possède une acidité suffisante, fournira encore l'acide pentathionique :



Enfin, DEBUS, SOBRERO et SELMI, LEWES [18] [19] [20] ont formulé l'hypothèse d'une transformation, sous l'action de $SO_3 H_2$, de $S_5 O_6 H_2$ en $S_4 O_6 H_2$ puis $S_3 O_6 H_2$; ils notent qu'en milieu acide, ces deux réactions sont très lentes.

L'opinion générale est, qu'à basse température, il n'existe, dans la solution, que les acides penta- et tétrathioniques avec des traces d'acide sulfurique.

Voilà bien des hypothèses, mais peu de certitudes. On jugera de la complexité du problème quand on aura lu chez certains auteurs, notamment SPRING [21] [22] que l'acide pentathionique n'existe pas et que sa prétendue solution n'est qu'un sol de soufre présentant le phénomène de Tyndall !

Ce travail préliminaire de bibliographie doit donc nous inciter à la plus grande prudence; nous devons envisager la présence *éventuelle* des composés thioniques et leur action possible sur les réactifs employés pour le dosage de SO_2 et SH_2 .

Nous tirerons les conclusions provisoires suivantes :

1°) La réaction



n'a pas encore été étudiée systématiquement en solution.

2°) Il y a lieu de rechercher si la réaction s'effectue vite en solution, et si sa vitesse est mesurable. Nous pourrions alors étudier les facteurs qui agissent éventuellement sur cette vitesse de réaction.

3°) Nous aurons à étudier les conditions de formation éventuelle des acides thioniques suivant les réactions indiquées par les auteurs.

4°) Enfin, en faisant varier un certain nombre de facteurs (concentrations relatives en SO_2 et SH_2 , excès de l'un des réactifs, température) il faudra voir quelle est la part qui revient aux réactions secondaires. En d'autres termes, nous nous proposons donc d'étudier le rendement de la réaction que l'on peut appeler fondamentale, laquelle se réduit à une simple formation d'eau et de soufre.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION ET CONSERVATION DES SOLUTIONS SULFHYDRIQUE ET SULFUREUSE

I

RECHERCHES EN VUE D'UNE TECHNIQUE EXPERIMENTALE

§ 1. — *DIFFICULTES DUES A LA CONSERVATION ET A L'UTILISATION.*

Il s'agissait du dosage délicat de deux composés volatils oxydables l'un et l'autre par l'air libre et par l'oxygène dissous.

Une première question se posait : réaliser la conservation convenable des solutions sulfureuse et sulfhydrique.

Ces solutions devaient être constamment préservées, au cours des séries d'essais, du contact de l'oxygène : oxygène de l'air et oxygène dissous dans l'eau ainsi que de toute perte de gaz.

Causes d'altération des solutions.

La solution d'hydrogène sulfuré est instable. Sous l'action du temps, de la chaleur, de la lumière, il semble qu'il y ait dissociation, la solution contenant un louche de soufre de plus en plus accentué :



Les auteurs ont signalé depuis longtemps ce trouble et ce dépôt de soufre très divisé, mais en l'attribuant exclusivement à l'action de l'oxygène de l'air : cette oxydation est accélérée par la lumière ; c'est pourquoi ils recommandent de conserver la solution dans l'obscurité.

On évite ainsi la réaction



Nous devons cependant noter ici qu'une solution de SH_2 conservée sous butane avec une couche superficielle d'huile de paraffine, bien à l'abri, par conséquent, de l'oxygène de l'air, subit un abaissement de titre très lent, mais *continu*, qui est pratiquement arrêté lorsque la solution est conservée dans les mêmes conditions, mais à l'abri absolu de la lumière.

KNOX [23] signale que, sous la pression ordinaire et à 25° , une solution d'hydrogène sulfuré contient 0,098 molécules par litre ou $0,95 \times 10^{-4}$ ions grammes HS^- , seulement $1,2 \times 10^{-15}$ ions grammes S^- et à peu près $0,95 \times 10^{-4}$ ions grammes H^+ . Ces chiffres indiquent que la dissociation



est très faible, ce qui laisse à penser que le louche de soufre léger dont nous avons constaté la formation dans une solution sulfhydrique conservée bien à l'abri de l'oxygène, n'était pas dû uniquement à la dissociation, mais plutôt à une oxydation. Si cette oxydation ne peut être envisagée, ce dont on jugera lorsque nous aurons montré l'efficacité de notre procédé, nous pouvons dire que l'observation ci-dessus serait favorable à l'hypothèse d'après laquelle la dissociation de SH_2 en ses éléments, facile à constater au-dessus de 200° se produit un peu, et très lentement, à froid, sous l'action catalytique de la lumière.

De toute manière, il est absolument indispensable de préserver la solution de l'action de l'air de manière à éviter notamment la formation d'acide sulfurique (1). Les mêmes précautions doivent être prises pour la conservation de la solution sulfureuse (2) et nous verrons plus loin, qu'il est indispensable de préserver les solutions de l'action de l'air, même pendant le peu de temps nécessaire aux prélèvements et aux dosages.

La solubilité dans l'eau de l'hydrogène sulfuré étant

à 0°	de 4 Vol, 37	soit 6 g. 3	par litre
à 10°	» 3 Vol, 6	» 5 g. 54	» »
à 15°	» 3 Vol, 2	» 4 g. 93	» »
à 20°	» 2 Vol, 9	» 4 g. 47	» »

nous avons employé systématiquement des solutions sulfhydriques dont la teneur en SH_2 ne dépassait jamais la moitié de la valeur de la solubilité à la température de l'expérience (en moyenne 2 g. par litre).

(1) Au contact d'un corps poreux, $\text{SH}_2 + 4 \text{O} = \text{SO}_4 \text{H}_2$.

(2) $3 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{SO}_4 \text{H}_2 + \text{S}$ sous l'action de la lumière.

Au contact de l'air $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4 \text{H}_2$.

La solubilité de l'anhydride sulfureux est beaucoup plus grande :

à 0°	de 80 Vol	soit	232 g.	par litre
à 10°	» 57	»	165 g.	»
à 15°	» 47	»	136 g.	»
à 20°	» 39	»	113 g.	»

On évite aisément l'action de l'oxygène dissous, en prenant les précautions suivantes :

1°) Employer constamment de l'eau distillée fraîchement bouillie,

2°) préserver avec soin cette eau du contact de l'air.

§ 2. — APPAREILLAGE.

Pour préserver les solutions de l'action oxydante de l'air, nous avons dû envisager d'opérer dans une atmosphère gazeuse sans action sur SO_2 ou sur SH_2 .

Nous avons envisagé tout d'abord le gaz carbonique, mais nous avons dû l'éliminer dans les cas de dosage par des liqueurs titrées de soude.

L'azote était trop léger et il fallait d'ailleurs envisager sa purification préalable.

Nous avons pensé alors au gaz butane $\text{C}_4 \text{H}_{10}$ qui se trouve dans le commerce, comprimé à l'état liquide, exempt d'oxygène; sa densité élevée (1,86), en rend l'emploi facile lorsqu'il s'agit de le substituer à l'air dans les flacons et une légère surpression dans les appareils évite les rentrées d'air par des fuites toujours possibles. Il est sans action sur SO_2 et sur SH_2 .

Le détendeur monté sur chaque bouteille de butane permet de disposer de ce gaz avec une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, d'où une distribution et des purges d'air faciles. Tout au plus son inflammabilité nous a-t-elle conduits à prendre quelques précautions dans sa manipulation, notamment lors de la préparation à chaud du gaz sulfureux.

L'atmosphère gazeuse étant choisie, l'oxygène dissous étant éliminé par l'ébullition, il nous restait à agencer un appareillage permettant de *préparer*, de *conserver* et de *prélever* des quantités connues de chacune des solutions, en maintenant celles-ci *constamment à l'abri de l'air*.

Après de nombreux essais, nous avons établi l'appareil représenté par la figure 1.

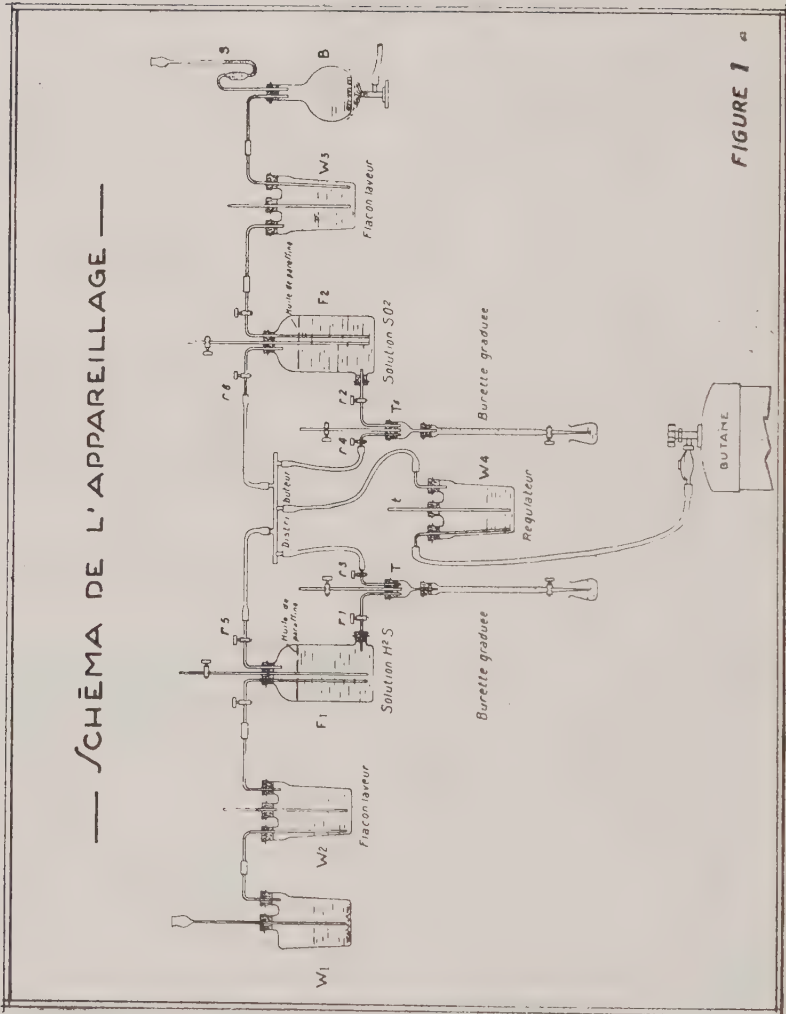


Figure 1. — Schéma de l'appareillage.

1 flacon F1 de 4 à 5 litres, à tubulure inférieure, est rempli d'eau distillée fraîchement bouillie. Dans un flacon de Wolf W1 à deux ouvertures, on prépare SH_2 par l'action de l'acide sulfurique 66° Bé dilué à 50 % à froid sur du sulfure de fer concassé en petits morceaux. L'hydrogène sulfuré traverse un flacon laveur W2 avant de barboter dans l'eau distillée du flacon F1.

Un dispositif semblable est utilisé pour la préparation de la solution sulfureuse, SO_2 étant préparé dans un ballon à fond plat B muni d'un tube de sûreté S par l'action de l'acide sulfurique 66° Bé à chaud sur des copeaux de cuivre rouge.

Le gaz butane provenant d'une bouteille du commerce et fourni par le détendeur barbote dans un flacon de Wolf W4 à 3 ouvertures contenant de l'acide sulfurique, on se rend compte ainsi de son débit; ce flacon comporte un tube central t mettant en équilibre la pression du butane avec la pression atmosphérique et remplit l'office de régulateur. Un tuyau de caoutchouc conduit ensuite $\text{C}_4 \text{H}_{10}$ dans un tube de cuivre muni de 5 tubulures servant de distributeur; les robinets r5 r6 permettent d'admettre du butane à la partie supérieure des flacons F1 F2 contenant respectivement des solutions de SH_2 et SO_2 . La tubulure inférieure de chacun de ces flacons correspond par un robinet r1 r2 avec une burette graduée, par l'intermédiaire d'un tube à entonnoir droit T dans lequel un autre robinet r3 permet d'amener du butane depuis le distributeur.

§ 3. — *MODE OPERATOIRE.*

Chacune des solutions étant préparée « in situ » comme il vient d'être dit, on purge d'air les burettes graduées qui sont remplies de butane.

Les solutions sulphydrique ou sulfureuse pourront être introduites dans les burettes par l'ouverture des robinets r1 r2, l'ouverture des robinets r5 et r6 permettant l'admission du butane à la partie supérieure des flacons F1 et F2.

Les burettes graduées sont munies d'une extrémité effilée plongeant dans les vases contenant un excès connu des réactifs servant à leur dosage.

Ce dispositif constitue en quelque sorte un distributeur des solutions sulphydrique et sulfureuse permettant de prélever des volumes connus de chacune de ces solutions.

Nous devons indiquer en outre, que le laboratoire dans lequel nous avons monté notre appareil est une salle de calorimétrie soigneusement calorifugée, dans laquelle un système de

radiateurs muraux munis de thermostats permet d'obtenir et de maintenir aussi longtemps qu'il est nécessaire, une température constante.

Tous les essais dont nous allons rendre compte dans cette première partie ont pu être effectués à la température de 15° , maintenue constante à $1/2^{\circ}$ près pendant toute la durée des opérations.

Lors des premières expériences (étude des solutions séparées), nous avons entouré les flacons F1 et F2 d'écrans de papier. Pour éviter encore mieux l'action de la lumière, nous avons opéré pendant toute la dernière partie de nos recherches (étude de l'interaction de SH_2 et de SO_2) dans le sous-sol de la salle de calorimétrie, à la seule lumière d'une lampe à photographie.

II

CONTROLE DE LA METHODE EXPERIMENTALE

Les essais suivants ont été réalisés avant toute étude particulière du problème fondamental pour nous rendre compte de l'efficacité des moyens mis en œuvre.

Le but de ces essais est de mesurer l'affaiblissement des solutions, soit de SH_2 , soit de SO_2 , en l'absence et en présence d'air. Nous verrons comment y porter remède.

Nous aurons à exposer, dans une étude comparative qui fera l'objet de la deuxième partie, les méthodes de dosage employées. Bornons-nous à indiquer, pour le moment, que les séries d'essais qu'on va lire ont été effectués par iodométrie, contrôlés par manganimétrie pour SO_2 . Nous avons périodiquement procédé à une gravimétrie à titre de vérification. Les résultats de l'application de ces méthodes bien connues sont parfaitement concordants et permettent de dresser les tableaux suivants.

§ 4. — SOLUTIONS SULFHYDRIQUES.

De nombreux essais ont été effectués à plusieurs jours d'intervalle pour déterminer l'abaissement de la concentration de solutions de SH_2 en fonction du temps. Nous avons fait varier la concentration originelle des solutions. Nous donnons, à titre d'exemple, les résultats ci-après obtenus avec une solution contenant à l'origine 3,88 centimolécules-grammes par litre de SH_2 . Nous avons porté dans le tableau A la durée en jours, la concentration actuelle en centimolécules-grammes de SH_2 par litre, (soit x_0 à l'origine et x_n au jour considéré) et l'affaiblissement de la solution exprimée par la valeur du rapport entre la concentration actuelle et la concentration primitive.

TABLEAU A

Variations de la concentration d'une solution sulfhydrique sous butane à la température de 15°.

Durée	Concentration de la solution (centimolécules-grammes de SH ₂ par litre)	Rapport de la concentration actuelle à la concentration primitive : $\frac{x_n}{x_0} \times 100$
Au jour de l'expérience.	$x_0 = 3,88$	100
Au bout de 1 jour ...	$x_1 = 3,61$	93
Au bout de 2 jours ...	$x_2 = 3,38$	87
» » 3 » ...	$x_3 = 3,18$	82
» » 4 » ...	$x_4 = 3,03$	78
» » 5 » ...	$x_5 = 2,85$	73,5
» » 6 » ...	$x_6 = 2,76$	71
» » 7 » ...	$x_7 = 2,65$	68
» » 8 » ...	$x_8 = 2,59$	66,5
» » 9 » ...	$x_9 = 2,47$	64
» » 10 » ...	$x_{10} = 2,41$	62
» » 20 » ...	$x_{23} = 1,91$	49
» » 30 » ...	$x_{30} = 1,71$	44

TABLEAU B

Variations de la concentration d'une solution sulfhydrique sous air à la température de 15°.

Durée	Concentration de la solution (centimolécules-grammes de SH ₂ par litre)	Rapport de la concentration actuelle à la concentration primitive : $\frac{x_n}{x_0} \times 100$
Au jour de l'expérience.	$x_0 = 3,88$	100
Au bout de 1 jour ...	$x_1 = 3,15$	81
Au bout de 2 jours ...	$x_2 = 2,56$	66
» » 3 » ...	$x_3 = 1,82$	47
» » 4 » ...	$x_4 = 1,44$	37
» » 5 » ...	$x_5 = 1,12$	29
» » 6 » ...	$x_6 = 0,94$	24
» » 7 » ...	$x_7 = 0,82$	21
» » 8 » ...	$x_8 = 0,71$	18
» » 9 » ...	$x_9 = 0,59$	15
» » 10 » ...	$x_{10} = 0,47$	12
» » 20 » ...	$x_{20} = 0,12$	3
» » 30 » ...	$x_{30} = 0,06$	1,5

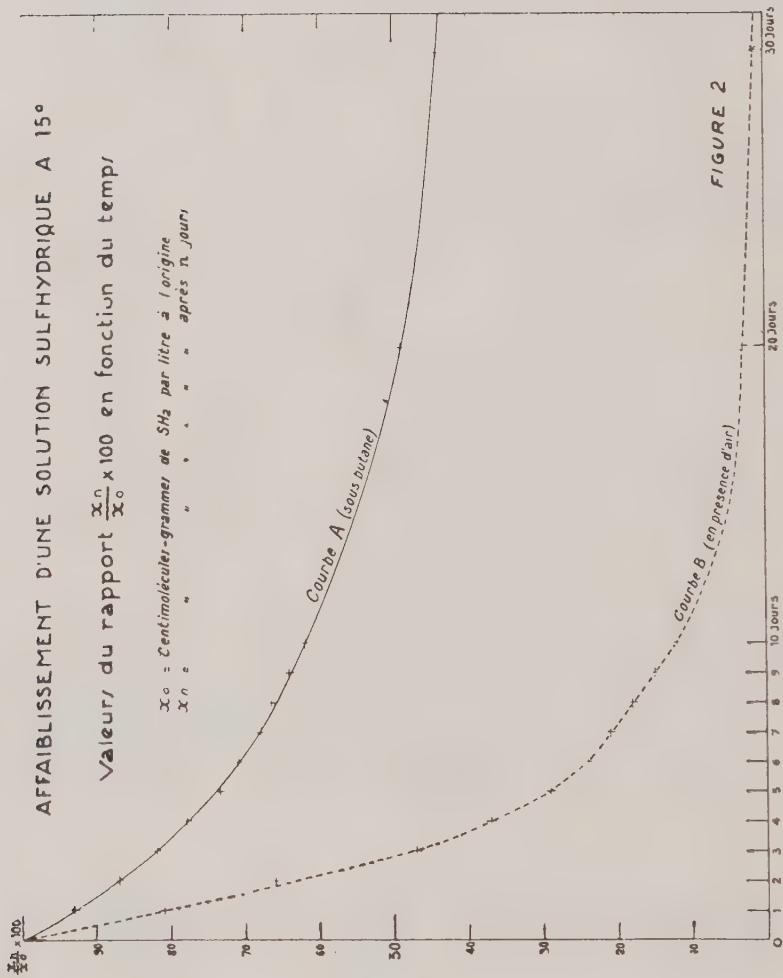


Fig. 2. — Courbes montrant l'affaiblissement d'une solution sulfhydrique à 15°, sous butane (Courbe A) et en présence d'air (Courbe B).

Pour caractériser l'efficacité de notre dispositif expérimental, nous avons procédé simultanément à une série d'essais analogues avec une solution sulfhydrique de même titre initial que la précédente mais conservée en flacon bouché avec bouchon vaseliné émeri, où subsiste une large atmosphère d'air, et nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau B de la page 21.

Les résultats des 2 tableaux précédents ont été reportés sur les courbes A et B de la figure 2.

La comparaison des 2 courbes correspondantes fait apercevoir immédiatement l'amélioration considérable obtenue en opérant sous une atmosphère de butane. Cependant, nous devons constater que l'abaissement de la concentration de la solution est encore trop rapide surtout dans la première partie de la courbe, pour que nous puissions espérer dans les essais ultérieurs correspondant à la réaction de SO_2 sur SH_2 une précision suffisante; nous croyons pouvoir attribuer à une légère oxydation, donc à une trace d'oxygène restant encore, mais aussi, peut-être, à une certaine diffusion de SH_2 dans le butane, la perte de gaz constatée. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à limiter encore cette source d'erreurs.

Nous avons répandu à la partie supérieure de la solution (voir figure 1) une mince couche d'huile de paraffine et nous avons obtenu une amélioration sensible sur les courbes précédentes. Probablement, l'effet de la couche d'huile est-il dû à une diminution de la diffusion du gaz de la solution dans le gaz butane, plutôt qu'à une interception de l'air introduit accidentellement. En tout cas, l'emploi de l'huile a donné d'excellents résultats, ainsi que le montrent les essais suivants.

D'autre part, nous avons pris à l'origine des solutions sulfhydriques de moins en moins concentrées.

Enfin, nous avons opéré à l'abri de la lumière.

Les courbes C et D de la figure 3 nous indiquent les variations de la concentration de 2 solutions sulfhydriques sous butane à l'abri de la lumière et dont les concentrations à l'origine étaient respectivement 0,44 et 0,94 centimolécules-grammes par litre.

Les résultats obtenus toujours par l'iodométrie contrôlée par gravimétrie sont résumés dans les tableaux suivants :

TABLEAU C

Variations de la concentration d'une solution sulfhydrique sous butane à l'abri de la lumière — Température 15°.

Durée	Concentration de la solution (centimolécules-grammes de SH ₂ par litre)	Rapport de la concentration actuelle à la concentration primitive : $\frac{x_n}{x_0} \times 100$
Au jour de l'expérience.	$x_0 = 0,44$	100
Au bout de 1 jour	$x_1 = 0,43$	98
Au bout de 2 jours ...	$x_2 = 0,425$	96,5
» » 3 » ...	$x_3 = 0,42$	95,5
» » 4 » ...	$x_4 = 0,41$	93
» » 5 » ...	$x_5 = 0,40$	91

TABLEAU D

Variations de la concentration d'une solution sulfhydrique sous butane, à l'abri de la lumière — Température 15°.

Durée	Concentration de la solution (centimolécules-grammes de SH ₂ par litre)	Rapport de la concentration actuelle à la concentration primitive : $\frac{x_n}{x_0} \times 100$
Au jour de l'expérience.	$x_0 = 0,94$	100
Au bout de 1 jour	$x_1 = 0,92$	98
Au bout de 2 jours ...	$x_2 = 0,89$	94,5
» » 3 » ...	$x_3 = 0,87$	92,5
» » 4 » ...	$x_4 = 0,85$	90
» » 5 » ...	$x_5 = 0,83$	88

Nous avons limité la durée des essais à 5 jours, cette durée étant largement suffisante pour les séries d'essais effectuées.

On remarquera que, pratiquement, la variation de la teneur en SH₂ est inférieure à 1 % pour 4 à 5 heures, durée des mesures.

AFFAIBLISSEMENT D'UNE SOLUTION SULFHYDRIQUE SOUS BUTANE,
A L'ABRI DE LA LUMIERE, A 15°

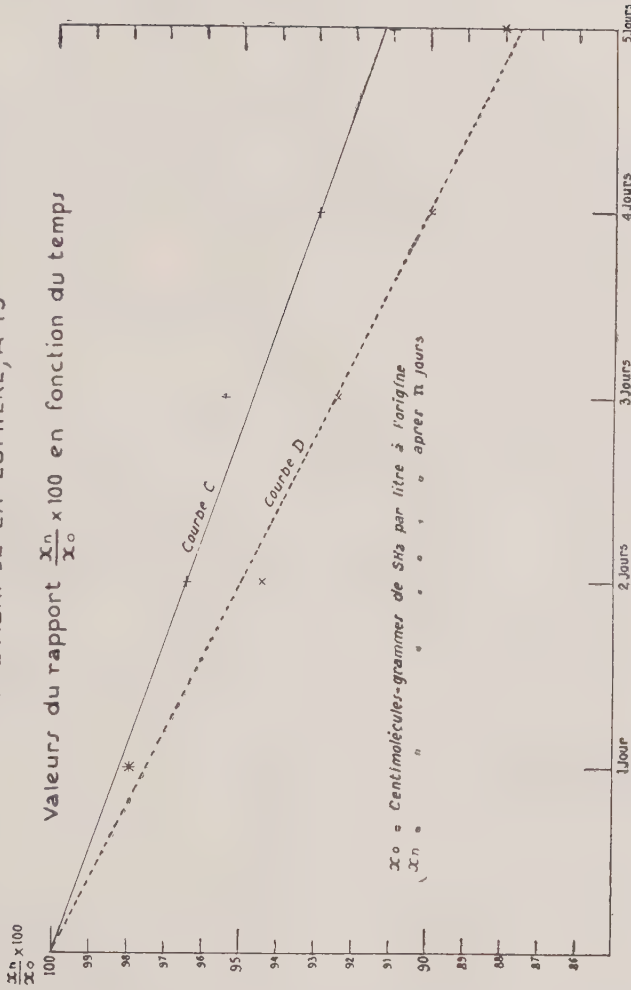


FIGURE 3

Fig. 3. — Courbes montrant l'affaiblissement d'une solution sulfhydrique conservée sous butane, à 15°. Courbe C : concentration à l'origine de 0,44 centimolécule-gramme. Courbe D : concentration à l'origine de 0,94 centimolécule-gramme par litre.

Nous pouvons donc compter sur une stabilité suffisante de la solution pendant les essais, à la condition toutefois d'opérer avant et après chaque série d'essais journaliers un titrage vérificatif de la solution, précaution prise chaque fois.

§ 5. — SOLUTIONS SULFUREUSES.

Nous avons opéré pour les solutions de SO_2 comme pour celles de SH_2 . Nous donnons ci-après 2 tableaux comparatifs E et F correspondant à l'affaiblissement de la concentration de 2 solutions de SO_2 contenant respectivement à l'origine 4,06 et 3,15 centimolécules-grammes par litre :

a) sous butane

b) en flacon bouché émeri vaseliné, mais contenant une large atmosphère d'air.

TABLEAU E

Variations de la concentration d'une solution sulfureuse sous butane — Température 15°.

Durée	Concentration de la solution (centimolécules-grammes de SO_2 par litre)	Rapport de la concentration actuelle à la concentration primitive : $\frac{y_n}{y_0} \times 100$
Au jour de l'expérience.	$y_0 = 4,06$	100
Au bout de 1 jour	$y_1 = 4,01$	99
Au bout de 2 jours ...	$y_2 = 3,98$	98
» » 3 » ...	$y_3 = 3,94$	97
» » 4 » ...	$y_4 = 3,89$	96
» » 5 » ...	$y_5 = 3,86$	95

(Cf. tableau F, page 28)

Les résultats sont reportés sur les courbes E et F de la figure 4.

On voit immédiatement que l'abaissement de la concentration de la solution SO_2 est beaucoup moins sensible que celui de la solution de SH_2 et que l'influence de l'air est également beaucoup moins grande. Nous donnerons plus loin une interprétation de ce fait.

Par contre, l'action de la lumière favorise l'abaissement de la concentration en SO_2 , mais il est facile de se prémunir contre cette action. Comme on le verra par le tableau G,

même avec une solution de concentration relativement plus élevée (9,22 centimolécules-grammes par litre) en l'absence d'air, la disparition de SO_2 est beaucoup moins sensible.

TABLEAU F

Variations de la concentration d'une solution sulfureuse sous air — Température 15°.

Durée	Concentration de la solution (centimolécules-grammes de SO_2 par litre)	Rapport de la concentration actuelle à la concentration primitive : $\frac{y_n}{y_0} \times 100$
Au jour de l'expérience.	$y_0 = 3,15$	100
Au bout de 1 jour	$y_1 = 3,11$	98,5
Au bout de 2 jours ...	$y_2 = 3,06$	97
» » 3 » ...	$y_3 = 3,—$	95
» » 4 » ...	$y_4 = 2,95$	93,5
» » 5 » ...	$y_5 = 2,91$	92

TABLEAU G

Variations de la concentration d'une solution sulfureuse à l'abri de l'air et de la lumière — Température 15°.

Durée	Concentration de la solution (centimolécules-grammes de SO_2 par litre)	Rapport de la concentration actuelle à la concentration primitive : $\frac{y_n}{y_0} \times 100$
Au jour de l'expérience.	$y_0 = 9,22$	100
Au bout de 1 jour	$y_1 = 9,12$	99
Au bout de 2 jours ...	$y_2 = 8,98$	97,5
» » 3 » ...	$y_3 = 8,83$	96
» » 4 » ...	$y_4 = 8,75$	95
» » 5 » ...	$y_5 = 8,67$	94

Les résultats de ce dernier tableau sont portés sur la courbe G de la figure 4. Ils sont très voisins de ceux consignés au tableau E.

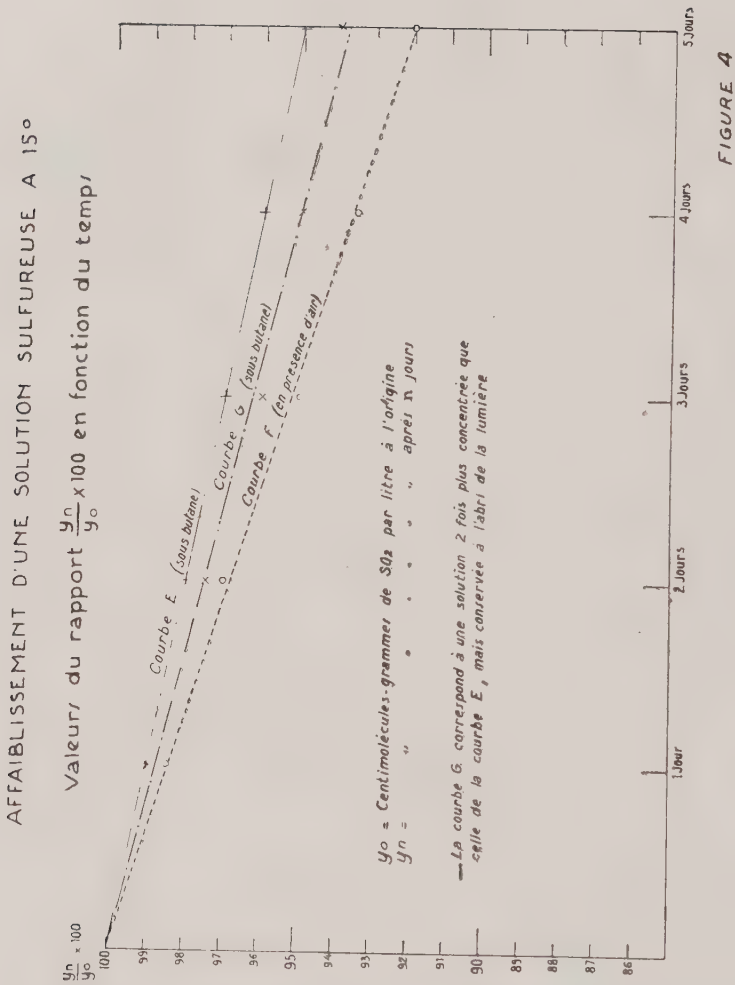


Fig. 4. — Courbes montrant l'affaiblissement d'une solution sulfureuse à 15° pour des concentrations à l'origine différentes. (Courbes E et G : sous butane; courbe F : en présence d'air).

Enfin, nous avons vérifié que la concentration des solutions influait peu sur leur conservation, tout au moins pendant une durée de 5 jours, grâce à une série d'essais effectuée quotidiennement sur 4 solutions sulfureuses ayant respectivement les concentrations suivantes : 8,59, 4,06, 1,53, et 0,80 centimolécules-grammes par litre.

AFFAIBLISSEMENT DE SOLUTIONS SULFUREUSES DE CONCENTRATIONS DECROISSANTES

TABLEAU H

Durée	Concentration de la solution (centimolécules-grammes de SO ₂ par litre)	Rapport de la concentration actuelle à la concentration primitive : $\frac{y_n}{y_0} \times 100$
Au jour de l'expérience.	y ₀ = 8,59	100
Au bout de 1 jour	y ₁ = 8,44	98
Au bout de 2 jours ...	y ₂ = 8,25	96
» » 3 » ...	y ₃ = 8,08	94
» » 4 » ...	y ₄ = 7,95	92,5
» » 5 » ...	y ₅ = 7,81	91

TABLEAU I

Durée	Concentration de la solution (centimolécules-grammes de SO ₂ par litre)	Rapport de la concentration actuelle à la concentration primitive : $\frac{y_n}{y_0} \times 100$
Au jour de l'expérience.	y ₀ = 4,06	100
Au bout de 1 jour	y ₁ = 4,01	99
Au bout de 2 jours ...	y ₂ = 3,98	98
» » 3 » ...	y ₃ = 3,94	97
» » 4 » ...	y ₄ = 3,89	96
» » 5 » ...	y ₅ = 3,86	95

TABLEAU J

Durée	Concentration de la solution (centimolécules-grammes de SO ₂ par litre)	Rapport de la concentration actuelle à la concentration primitive : $\frac{y_n}{y_0} \times 100$
Au jour de l'expérience.	y ₀ = 1,53	100
Au bout de 1 jour	y ₁ = 1,52	99
Au bout de 2 jours ...	y ₂ = 1,51	98,5
» » 3 » ...	y ₃ = 1,49	97,5
» » 4 » ...	y ₄ = 1,48	97
» » 5 » ...	y ₅ = 1,47	96

TABLEAU K

Durée	Concentration de la solution (centimolécules-grammes de SO ₂ par litre)	Rapport de la concentration actuelle à la concentration primitive : $\frac{y_n}{y_0} \times 100$
Au jour de l'expérience.	y ₀ = 0,80	100
Au bout de 1 jour	y ₁ = 0,795	99,5
Au bout de 2 jours ...	y ₂ = 0,79	99
» » 3 » ...	y ₃ = 0,78	97,5
» » 4 » ...	y ₄ = 0,775	97
» » 5 » ...	y ₅ = 0,77	96

Les résultats des essais des tableaux H, I, J et K ci-dessus ont été rapportés dans les courbes correspondantes de la figure 5 et on remarquera sur cette figure combien le faisceau des courbes est resserré.

Il apparait des résultats précédents que la conservation des solutions est d'autant mieux assurée que celles-ci sont plus étendues. Cette remarque n'est pas favorable à l'hypothèse d'après laquelle la diminution de la concentration serait imputable à une trace d'oxygène non éliminée. Car, dans ce cas, l'effet d'oxydation serait plus marqué, en valeur relative, sur les solutions les plus diluées. Par contre, la constatation ci-

dessus est favorable au dédoublement spontané de $\text{SO}_3 \text{H}_2$ soit en $\text{SO}_4 \text{H}_2$ et S (FOERSTER [16]) soit en $\text{SO}_4 \text{H}_2$ et SH_2 (BENNET [24]); dans ce cas, en effet, 2 I seraient fixés par SH_2 pour 4 $\text{SO}_3 \text{H}_2$ primitifs, lesquels, dosés directement par l'iode, absorberaient $4 \times 2 = 8 \text{ I}$.

Nous pourrions donc compter pour les solutions sulfureuses sur une constance du titre beaucoup plus grande que pour les solutions sulfhydriques.

*
**

Nous avons donc désormais une technique sûre pour préparer et conserver les solutions de SO_2 et de SH_2 .

De nombreux essais nous ont montré que nous étions arrivés à des résultats suffisamment constants pour nous permettre d'aborder ensuite le problème de la réaction mutuelle des 2 solutions, après nous être livrés au préalable à une étude comparative des différentes méthodes de dosage de chacun des réactifs, de leur mélange ensuite.

Cette étude comparative va faire l'objet de la deuxième partie de notre mémoire.

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE DES MÉTHODES DE DOSAGE DES SOLUTIONS SIMPLES ET COMPLEXES

Un certain nombre de méthodes éprouvées, gravimétriques ou volumétriques, s'offraient à nous pour doser les gaz dans les solutions. Il a d'abord fallu procéder à des essais comparatifs, tenant compte de la précision propre à chaque méthode et aussi de la rapidité étant donné le grand nombre d'essais que nous propositions de réaliser.

Nous avons deux cas bien distincts à envisager :

- la solution à doser ne renferme que SO_2 ou SH_2
- ces deux composés coexistent (avec, éventuellement, des acides thioniques).

I

DOSAGE DES SOLUTIONS SIMPLES

§ 6. — GRAVIMETRIE.

Pour l'un ou l'autre gaz, la méthode est identique : elle consiste à faire passer l'élément soufre à l'état de SO_2 ou H_2 dont le dosage gravimétrique est facile et précis.

A cet effet, on verse un volume connu de la solution du gaz sulfhydrique ou sulfureux dans un léger excès d'eau de brome, on acidule avec de l'acide chlorhydrique et on dose l'anion sulfurique à l'état de sulfate de baryum. Il faut, bien entendu, tenir compte de la quantité de SO_2 ou H_2 préexistant dans les solutions; il y a donc lieu de faire un dosage préalable de l'acide sulfurique contenu dans les solutions et d'en déduire le résultat du total obtenu, comme il a été dit précédemment.

Cette méthode est sûre, précise, mais longue (filtrage, lavage, séchage des précipités). Nous l'avons employée comme moyen de vérification périodique de nos dosages volumétriques.

§ 7. — VOLUMETRIE.

Nous avons le choix entre deux procédés :

— l'acidimétrie,

— l'oxydométrie (iodométrie ou manganimétrie).

A. — DOSAGE DE SO_2 PAR ACIDIMETRIE.

On traite un volume connu de la solution sulfureuse par une liqueur titrée de soude en employant la phtaléine comme indicateur. L'acide sulfureux $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2$ exige ainsi 2 Na OH pour être neutralisé. Les deux acidités sont de force très différente. KEMP et BAUR [25] et KOLTHOFF [26] ont calculé les constantes d'équilibres K_1 et K_2 correspondant aux réactions :



les valeurs sont respectivement : $K_1 = 0,0174$ à 25° et

$$K_2 = 1,10^{-7} \text{ à } 15^\circ.$$

KOLTHOFF (Op. cit.) observe que dans une solution décimale de sulfite acide de sodium, la concentration des ions H^+ est $3,3 \times 10^5$, d'où $\text{PH} = 5$ ce qui correspond à un acide faible. Le titrage à la phtaléine donne une grosse erreur que l'on peut diminuer par l'addition de sels.

Nous ne citerons que pour mémoire le méthylorange comme indicateur car, même avec les solutions décimales, la fin de la réaction est peu nette et le virage, — nous l'avons vérifié, — demande une addition supplémentaire d'environ 0,2 cm³ de liqueur N/10. Ce virage a d'ailleurs lieu quand la moitié de SO_2 a réagi, $\text{SO}_2 \cdot \text{NaH}$ étant neutre vis-à-vis de l'héliantine.

B. — DOSAGE DE SH_2 PAR ACIDIMETRIE.

Cette méthode est également peu précise. On peut employer aussi pour le titrage, une liqueur de soude, en tenant compte du fait que SH_2 est un acide très faible, facile à déplacer. Sa solution, acide au tournesol, reste sans action sur le méthylorange. La dissociation électrolytique



est très faible et le P_h correspondant est égal à 7,24.

La dissociation



est encore plus faible, puisqu'elle est inférieure à celle de l'eau. La solution aqueuse de SH_2 se comporte comme un monoacide. Le virage s'observe à la phtaléine, SH_2 en solution diluée étant sans action sur l'héliantine.

C. — DOSAGES PAR MANGANIMETRIE.

La décoloration du permanganate par SH_2 est un fait bien connu souvent noté par les auteurs. Il ne semble pas toutefois que soit utilisé le dosage de l'acide sulfhydrique par MnO_4K . En effet, pour que la réaction



s'effectue, il faut toujours avoir soin de mettre un excès d'acide sulfurique de manière à faire passer les oxydes formés à l'état de sulfates. Or, cet excès d'acide peut être gênant.

Par contre, la méthode ne présente pas d'inconvénients pour la détermination du titre de la solution sulfureuse. Cependant, on a indiqué que le permanganate pouvant fournir, non seulement du sulfate, mais aussi du dithionate en proportions non connues, certaines précautions devaient être prises, qui ont été étudiées par MILBAUER [27], SWEENEY, OUTEAULT et WITHROW [28], KOLTHOFF [29], ALSTERBERG [30].

Pour notre part, nous n'avons pas rencontré de différences sensibles entre les résultats donnés par l'iodométrie et ceux de la manganimétrie dans le dosage de SO_2 .

D. — DOSAGES PAR IODOMETRIE.

Le dosage de l'acide sulfhydrique par l'iode a été employé pour la première fois par mon grand-oncle DUPASQUIER [31]. Il faisait usage d'une solution alcoolique d'iode. Mais comme peu à peu elle perd de sa valeur oxydante, par suite de l'action de l'iode sur l'alcool, on lui préfère maintenant une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

On verse donc un volume connu de la solution sulfhydrique dans un excès connu de solution d'iode titrée et on titre l'iode restant au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite.

Par différence, on obtient la quantité d'iode correspondant au gaz à titrer, à l'exclusion de tout autre corps. Cette méthode a l'avantage d'être spécifique.

1 cm^3 de solution I N/10 correspond à 12 milligrammes d'iode
ou à 1,7 milligramme de SH_2
ou à 3,2 milligrammes de SO_2

Pour BUNSEN [32], la méthode iodométrique est applicable dans les solutions contenant 0,04 pour 100 de SH_2 ou la quantité correspondante de soufre S^{--} . Dans le cas de solutions plus concentrées, le soufre libéré s'agglutine autour des grains d'iode et peut contrarier le dosage correct par le thiosulfate.

Le dosage de SO_2 par iodométrie n'est pas exact si l'on verse l'iode titré dans la solution jusqu'à cessation de décoloration. En effet, VOLHARD [33], notant que l'iode utilisé est inférieur à la quantité théoriquement nécessaire, attribue cette

différence à la décomposition d'une portion de SO_2 , avec formation de soufre. Cette anomalie a été étudiée plus récemment par BERG [34] qui a souligné l'importance de l'action de l'air au cours du dosage de SO_2 par l'iode, source d'erreurs due à des intermédiaires très oxydables. Si l'on opère à l'abri de l'air, on peut compter sur des résultats exacts.

Mais, comme pour SH_2 , il nous faudra opérer un dosage « en retour » avec toutes les précautions que comporte l'application de ce procédé si l'on veut éviter de lourdes erreurs relatives dans les mesures. Nous aurons à nous en occuper spécialement dans la troisième partie.

Notons pour le moment que l'iodométrie est une méthode de choix, nette et sensible; elle élimine le dosage des impuretés telles que SO_2 , H_2 , évitant ainsi des causes d'erreurs supplémentaires. Cette réaction est une des plus sensibles de la Chimie analytique et une des méthodes de dosage volumétrique les plus exactes.

Notre appareillage de la figure 1 se prête très bien à l'iodométrie, les solutions SO_2 -et SH_2 contenues dans chacune des burettes graduées étant recueillies au sein d'un excès de liqueur d'iode, qui sera dosée « en retour » par une liqueur titrée d'hyposulfite.

Le virage est observé à l'aide d'empois d'amidon (coloration bleue) dont l'inventeur de la sulfhydrométrie indiquait qu'il fallait qu'il soit fraîchement préparé, mais que l'on peut aisément conserver pendant très longtemps en y ajoutant une petite quantité de fluorure de sodium.

II

DOSAGE DES SOLUTIONS COMPLEXES

§ 8. — METHODE PAR DEGAZAGE.

Le procédé classique pour doser deux gaz dissous dans l'eau est de chauffer la solution et d'absorber les gaz dégagés dans les réactifs appropriés. Cette méthode est inapplicable dans le cas de SH_2 et SO_2 après leur réaction mutuelle car l'ébullition en modifierait évidemment tous les résultats (1).

Le dispositif le meilleur pour extraire d'une solution, des gaz dissous, consiste à faire *très rapidement* un vide suffisant

(1) Citons ici la méthode de dosage de SO_2 et de SH_2 mélangés dans un gaz porteur : faire barboter le gaz porteur dans deux laveurs frittés en verre (la vitesse et le nombre de litres nécessaires au dosage sont fonction des teneurs respectives en SH_2 et SO_2).

Le premier laveur contient une solution acétique d'acétate de zinc (25 g. d'acétate de $\text{Zn} + 5 \text{ cm}^3$ d'acide acétique au litre).

Le deuxième laveur contient une solution de carbonate de sodium normale.

L' SH_2 est arrêté dans le premier laveur à l'état de sulfure de zinc.

(Suite au bas de la page suivante)

sur un volume connu de la solution. Elle se congèle en éliminant tous les gaz qu'elle contient. Une note de M. L. DUNOYER [35] présentée par Ch. MOUREU à l'Académie des Sciences le 25 juillet 1927, décrit la méthode : on évapore dans un très bon vide, une certaine quantité d'eau, on absorbe la vapeur d'eau produite par un moyen convenable et on mesure la pression qu'exercent les gaz restants dans un volume connu. L'appareil comprend une pompe à condensation reliée à une pompe préliminaire, une jauge de Mc LEOD et un tube absorbeur pour retenir la vapeur d'eau. La pompe est séparée du reste de la canalisation par un robinet, et l'on introduit dans le tube absorbeur, également par un robinet, de petits volumes d'eau mesurés. Enfin, la canalisation communique par un appendice à robinet, avec un ballon jaugé qui permet, par l'application de la loi de Mariotte, de mesurer le volume de la canalisation.

Pour absorber la vapeur d'eau, l'auteur emploie soit l'anhydride phosphorique, soit un piège immergé dans une bouillie de neige carbonique et d'acétone, séparant de la jauge le tube dans lequel se produit l'évaporation de l'eau.

Nous n'avions pas l'appareillage suffisant pour réaliser cette méthode que nous signalons cependant car *peut-être*, en refondant le gel formé, on n'aurait plus qu'une solution de $S_8 O_6 H_2$ pur, ce qui constituerait un procédé original et simple de préparation de ce corps.

La réaction mutuelle de SH_2 et de SO_2 produisant du soufre, nous avons envisagé aussi un procédé permettant de suivre l'avancement de la ou des réactions par la vitesse de formation du soufre. A première vue, la méthode avait le grand avantage de pouvoir se prêter à un dispositif d'enregistrement continu. On aurait étudié comment varie au cours du temps la diffusion de la lumière produite par le louche que forme le soufre, cette diffusion étant utilisée pour exciter une cellule photo-électrique dont le courant aurait été enregistré.

Mais une telle méthode soulève bien des problèmes, et d'abord celui de la manière dont évolue avec le temps la diffusion de la lumière produite par un louche initialement donné, c'est-à-dire formé de grains dont la masse totale n'augmente plus. D'après une observation que nous avons faite sur le louche produit en faisant barboter SH_2 dans une solution sulfu-

Le SO_2 est arrêté dans le deuxième laveur à l'état de sulfite de sodium,

Lorsqu'un nombre de litres de gaz suffisant est passé, détacher les barboteurs.

a) Filtrer le sulfure de Zn précipité. Le laver avec un peu d'eau distillée. Placer le précipité dans un col droit bouché émeri avec 25 cm³ d'iode N/ 10, 10 à 20 cm³ d'HCl 4N. Agiter énergiquement. Titrer l'iode en excès par l'hyposulfite.

b) Neutraliser les carbonates du deuxième barboteur à l'aide d'acide N en présence d'héliantine. Ajouter de l'iode titré en excès N/10 puis les eaux du premier barboteur. Titrer l'excès d'iode par l'hyposulfite.

reuse, le soufre se rassemble en un précipité, dense au bout de quelques heures. Il est donc probable que la diffusion de la lumière produite par le louche initial varie au cours du temps. Il serait délicat et d'ailleurs intéressant en soi d'étudier le phénomène, mais il n'est pas sûr qu'il permettrait d'établir une méthode de dosage.

Il vaudrait la peine d'approfondir ce point si le dosage du soufre évitait des difficultés provenant de la formation éventuelle d'acides thioniques. Malheureusement, cette formation serait aussi accompagnée d'un précipité de soufre. La discrimination des résultats serait pratiquement impossible.

§ 9. — *METHODES MIXTES PAR PRECIPITATION ET VOLUMETRIE.*

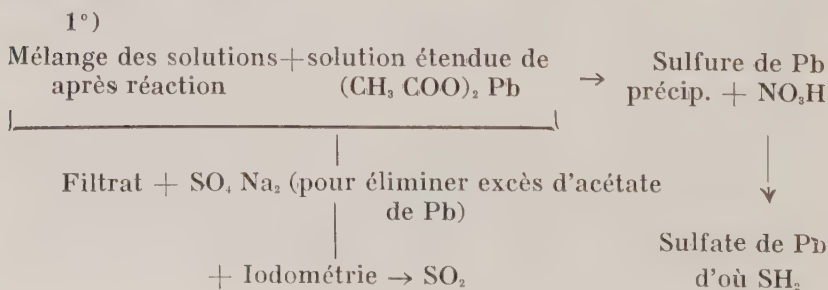
Nous sommes ainsi ramenés aux méthodes volumétriques et gravimétriques classiques consistant à déterminer, par des méthodes analytiques identiques à celles que nous avons exposées dans le cas des solutions d'un gaz unique, si à 1 molécule de SO_2 correspond bien la disparition de 2 molécules de SH_2 .

Nous avons montré que la méthode la plus simple et la plus efficace était l'iodométrie.

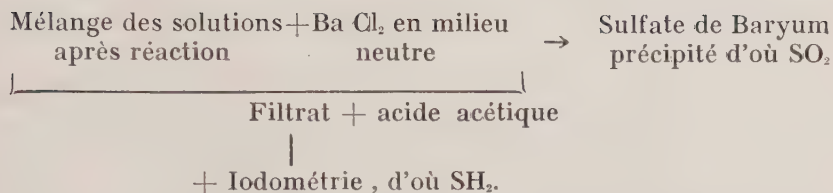
Le titrage à l'iode de la solution sulfurique, puis de la solution sulfureuse séparées, nous donnera les quantités de chacun des deux gaz mises en œuvre. L'iodométrie du mélange après réaction résoudra le problème posé, à la condition de séparer par précipitation l'un des deux gaz immédiatement après réaction et de titrer par conséquent, l'autre gaz à l'iode.

Aucune difficulté pour éliminer l'hydrogène sulfuré en excès dans le mélange. Une solution convenablement étendue d'acétate de plomb précipitera le sulfure de plomb que l'on pourra d'ailleurs transformer en sulfate par oxydation et peser pour vérification. L'acide sulfureux sera titré à l'iode dans le filtrat.

En ce qui concerne SO_2 , le sulfite de Baryum est un peu soluble dans l'eau et les résultats seront moins précis. Nous pourrions toutefois les utiliser à titre de contrôle en opérant de la manière suivante :



2°)



L'emploi simultané des deux méthodes permettra un contrôle permanent des résultats, indispensable dans les séries de dosages très délicats que nous aurons à effectuer.

La présence éventuelle des composés thioniques nous gênera-t-elle dans les précipités ?

La réponse des auteurs est négative.

Les sels de baryum des acides thioniques ont été préparés. KESSLER [36] a préparé le trithionate de baryum en solution; celle-ci s'altère d'ailleurs très rapidement. Le même auteur [37] a obtenu S₂O₆ Ba qui est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. LENOIR [38] indique que le pentathionate de baryum qui cristallise en prismes à base carrée est très soluble dans l'eau, l'alcool fort le précipite de sa solution. Tous les sels de baryum des acides thioniques sont solubles; seul le sel de l'acide hexathionique n'est pas connu; nous verrons d'ailleurs que la formation de cet acide dans la réaction mutuelle de SO₂ et de SH₂ est très improbable (1).

Le précipité de sulfate de baryum ne contiendra donc que ce corps.

LUMIERE et SEYEWETZ [39] étudiant des virofixateurs pour la photographie indiquent nettement que les sels de plomb des acides thioniques sont solubles.

Le précipité de sulfure de plomb ne contiendra donc que ce corps.

Il nous restera cependant une question capitale à élucider : quelle est l'action de l'iode sur les acides thioniques ? Ce sera l'objet de notre première recherche expérimentale quand nous aborderons la troisième partie de notre étude : l'interaction de SH₂ et de SO₂.

§ 10. — APPAREILLAGE.

Les précautions à prendre étant évidemment les mêmes pour le mélange des solutions que pour les solutions séparées en ce qui concerne l'action de l'oxygène, il nous fallait instituer

(1) WEITZ et ACHTERBERG [40] ont préparé en 1928, le sous-oxyde SO en présence d'azotite de potassium comme catalyseur, dans un milieu fortement chlorhydrique et à basse température. Ils indiquent que le mélange de thionates obtenu contient surtout du tétra et très peu d'hexathionate.

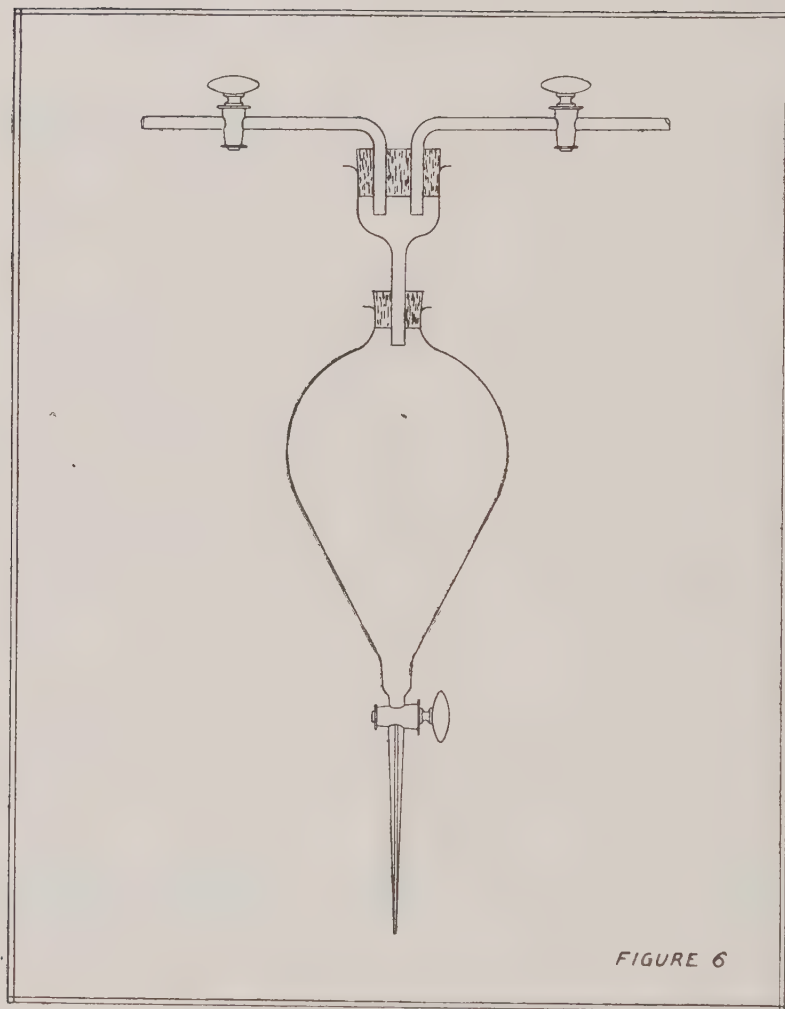


Fig. 6. — Dispositif adopté pour l'étude systématique de la réaction des gaz dissous.

un dispositif nous permettant de prélever un volume de chaque solution, de les mélanger et de les doser absolument à l'abri de l'air.

Après quelques essais, nous avons réalisé l'appareil représenté par la figure 6. Le vase dans lequel auront lieu les mélanges de solutions est un entonnoir à séparation de forme allongée, avec robinet à la partie inférieure. Sous ce robinet, nous avons soudé un tube mince et effilé, de manière à rendre négligeable le volume du liquide résiduel. La partie supérieure de l'entonnoir comporte un bouchon percé d'un trou dans lequel est fixé un tube à entonnoir droit où viennent déboucher 2 tubes coudés à robinet.

Le mode opératoire est le suivant :

L'appareil étant complètement rempli d'eau distillée fraîchement bouillie, on met en communication l'un des tubes supérieurs avec le distributeur à butane de la figure 1. L'appareil peut ainsi être complètement purgé d'air et rempli de C_4H_{10} . Par l'autre tube à robinet, on introduit l'une, puis l'autre des solutions sulfureuse ou sulfhydrique en proportions déterminées.

Nous rappelons que la température de la salle calorifugée dans laquelle nous opérons, peut être maintenue constante pendant plusieurs jours à un demi degré près, ce qui nous permettra d'effectuer nos séries d'essais à la température désirée (nous avons opéré à 25° , à 15° et à 0°).

Pour les séries d'essais effectuées à 0° , nous avons enveloppé les flacons F1, F2 de la figure 1 avec deux manchons en grillage dans lesquels nous avons entretenu pendant toute la durée des essais des morceaux de glace.

Des manchons d'eau glacée entouraient les burettes graduées et un manchon grillagé renfermant lui aussi des morceaux de glace entourait l'entonnoir à séparation.

Nous avons maintenant choisi les moyens de dosage des solutions séparées, puis de leur mélange.

Nous pouvons désormais, aborder le problème capital avec une précision suffisante.

TROISIÈME PARTIE

ETUDE DE LA RÉACTION DES DEUX GAZ DISSOUS

L'exposé qui va suivre est consacré à l'étude de la réaction des deux gaz sulfhydrique et sulfureux, tous les deux dissous. Dans cette recherche, nous utiliserons les méthodes de dosage précédemment exposées ainsi que les moyens de conservation et de manipulation des solutions qui se sont montrés convenables.

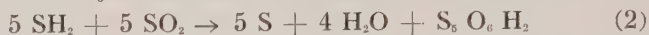
§ 11. — REACTIONS A ENVISAGER.

La réaction que nous appellerons *réaction fondamentale* se résume en une destruction mutuelle des deux composés sulfurés avec libération de la totalité du soufre :



Mais cette réaction peut ne pas être la seule à se produire et on doit envisager la formation d'acides thioniques. Toutefois, seul l'acide pentathionique semble avoir été mis sûrement en évidence, et depuis fort longtemps, car dès 1812 DALTON avait constaté après réaction, l'existence d'un acide nouveau, fait confirmé peu après par THOMSON [41] et étudié par WACKENRODER [42] et RASCHIG [17]. Nous n'avons pas cherché à caractériser les autres acides thioniques, problème difficile à cause de la similitude des propriétés des acides de cette série, et encore moins à réaliser leur dosage qui eut été beaucoup plus inaccessible dans un pareil mélange. Nous avons cru convenable d'exprimer l'ensemble des écarts avec la seule réaction (1) comme si seul se formait l'acide pentathionique. Celui-ci existe certainement en quantité appréciable, au moins dans les solutions où domine SO_2 , puisque c'est un procédé de préparation de cet acide. Il est bien entendu que cette manière de présenter les résultats est arbitraire et ne suppose nullement l'absence d'autres acides thioniques, mais a seulement pour objet d'indiquer d'une manière concrète et exprimable par un coefficient numérique la divergence éventuelle des résultats réels avec ceux auxquels conduirait la considération de la seule réaction fondamentale.

Il faut en effet remarquer que, tandis que la réaction (1) montre qu'à deux molécules d'acide sulfhydrique correspond une molécule d'acide sulfureux, la formation d'acide pentathionique met en jeu des nombres égaux de molécules des deux gaz :



Il sera donc possible de constater l'existence de cette réaction et d'en évaluer l'importance en déterminant les proportions respectives des gaz qui entrent en réaction.

§ 12. — ANALYSE DU MILIEU REACTIONNEL.

L'emploi d'une liqueur d'iode pour doser SH_2 et SO_2 paraît, comme on l'a vu, tout à fait convenable comme exactitude et commodité. Une question se pose. L'iode agit-il sur les acides thioniques éventuellement présents ? Il ne paraît pas agir sur l'acide pentathionique car en faisant réagir les deux gaz dans les conditions où se forme cet acide, la liqueur débarrassée du soufre précipité en milieu de Ph inférieur ou égal à 4 (pour ne pas transformer l'acide penta- en acide tétra-), ne décolore pas l'iode. Quant aux acides tri-, tétra- et hexathioniques ils ne doivent pas non plus réduire l'iode. En effet, d'après ce que l'on sait, l'acide trithionique n'agit appréciablement qu'à chaud ; l'acide tétrathionique ne donne rien puisque dans le dosage des thiosulfates l'oxydation s'arrête au stade tétrathionique ; enfin l'acide hexathionique qui n'agit pas sur l'acide nitreux a bien peu de chances de réduire l'iode puisque NO_2H en oxydant les iodures se montre plus actif que l'iode lui-même.

Un dosage par l'iode dans une liqueur complexe contenant éventuellement l'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux, l'un et l'autre en excès et non combinés, et des acides thioniques donnera par suite, une indication sur la seule somme $\text{SH}_2 + \text{SO}_2$. Si ensuite on élimine, soit SH_2 par un sel de plomb, soit SO_2 par le chlorure de Baryum (en milieu neutre) on aura la deuxième donnée nécessaire pour évaluer séparément la quantité de chacun des deux gaz. Cette détermination pourra même comporter une vérification : il suffira d'évaluer à la fois SH_2 et SO_2 dans deux opérations distinctes comportant l'emploi d'un sel de plomb pour l'une et d'un sel de baryum pour l'autre, et de comparer les résultats avec la somme des deux quantités.

Ayant déterminé les nombres de molécules de SO_2 et de SH_2 demeurant non employées dans le liquide réactionnel, on aura, par différence avec les quantités (bien déterminées) qui ont été mises en jeu, les nombres de molécules disparues. Il suffira alors de voir si ces nombres de molécules sont dans le rapport de 2 à 1 pour se rendre compte si seule se produit la réaction fondamentale.

Coefficient thionique.

D'une manière plus générale et plus précise on détermine un coefficient numérique qui caractérise l'écart de la réaction réelle par rapport à la réaction fondamentale. On considère, par exemple, le rapport R défini comme suit et que l'on peut appeler « coefficient thionique ».

Les essais à effectuer consistent à faire réagir x molécules de SH_2 et y molécules de SO_2 dans des conditions déterminées, notamment à une température fixée. x et y sont évalués en prenant un volume connu de chacune des solutions sulfhydriques et sulfureuses préparées, conservées et titrées comme il a été dit précédemment. Les solutions sont laissées au contact l'une de l'autre pendant un temps t qui représente la durée des réactions. Appelons x' et y' le nombre de molécules des deux gaz non combinés. Les quantités disparues sont :

pour SH_2 : $x - x'$

pour SO_2 : $y - y'$

x' et y' étant obtenus par iodométrie après élimination de l'un des deux gaz au moyen d'un réactif convenable. Si la réaction principale (1) se produit seule, nous aurons :

$$x - x' = 2(y - y').$$

Si l'on a au contraire $x - x' < 2(y - y')$, on considère la

différence $(y - y') - \frac{x - x'}{2}$. Cette quantité mesure l'excès de

la quantité de SO_2 utilisé en fait sur la quantité de SO_2 qui aurait disparu si des acides thioniques ne s'étaient pas formés. D'où la définition du coefficient R caractérisant l'importance des réactions secondaires :

$$R = \frac{(y - y') - \frac{(x - x')}{2}}{y - y'}$$

Il est à remarquer que lorsque la réaction fondamentale (1) se produit seule, l'on a

$$y - y' = \frac{x - x'}{2} \text{ d'où } R = 0.$$

Dans le cas où c'est, au contraire, la réaction secondaire (2) la plus importante qui se produirait seule, nous aurons :

$$y - y' = x - x' \text{ d'où } R = 0,5.$$

La valeur numérique de R se trouvera par suite comprise entre 0 et 0,5 si les deux réactions (1) et (2) s'effectuent simultanément.

Nous aurons donc à étudier comment le coefficient thionique varie lorsqu'on fait varier les conditions expérimentales : durée de la réaction, rapport des concentrations des deux gaz, dilution, température.

Le coefficient R caractérise, comme nous l'avons dit, la formation des acides thioniques représentés conventionnellement par le seul acide pentathionique. On peut donc dire qu'il caractérise aussi la « solubilisation » du soufre. Comme les réactions utilisées ici peuvent avoir pratiquement pour but de récupérer sous forme insoluble le soufre contenu dans l'acide sulfhydrique, on peut encore envisager le coefficient R comme caractérisant le rendement de cette opération en remarquant toutefois que si R croît, ce rendement décroît. En effet, si les réactions qui se réalisent sont telles — et c'est ce que l'expérience justifie comme on le verra plus loin — que la solution finale ne renferme plus à la fois SH_2 et SO_2 , ce coefficient caractérisera la *perte théorique* du soufre, la *perte réelle* étant supérieure à celle-ci lorsqu'on a utilisé un excès de l'un des gaz.

Coefficient de désulfhydrisation.

Une autre grandeur est à considérer, encore du côté pratique, lorsqu'on a en vue la désulfuration afin d'éliminer l'hydrogène sulfuré, composé qui peut être gênant. C'est le rapport R' de l'hydrogène sulfuré éliminé ($x - x'$) à l'hydrogène sulfuré x préexistant. Ce rapport sera donc défini (en %) par l'équation :

$$R' = \frac{x - x'}{x} \times 100$$

Là encore, nous aurons à déterminer comment R' varie avec les conditions expérimentales.

§ 13. — *MODE OPERATOIRE.*

Pour réaliser ces expériences, nous avons été conduits à opérer de la manière suivante : dans l'entonnoir à décantation modifié (fig. 6) nous avons introduit rapidement un nombre de centimètres cubes connu de l'une, puis de l'autre solution, préalablement dosées. Au bout d'un temps t mesuré par le compte-minutes, nous avons versé le mélange dans un excès de liqueur titrée d'iode. Puis nous sommes revenus en arrière jusqu'au virage avec une liqueur titrée d'hyposulfite. Nous en avons déduit ainsi le nombre de centimètres cubes d'iode correspondant à la somme ($x' + y'$) des molécules des gaz non combinés.

Dans une autre expérience, après un mélange des solutions en proportion identique et au bout du même temps t , on précipite SH_2 par l'acétate de plomb et, après élimination de l'excès de l'acétate de plomb par le sulfate de soude, on détermine par

iodométrie y' , molécules de SO_2 non combinées. Nous avons dosé gravimétriquement le sulfure de plomb après transformation en sulfate, séchage et calcination.

Enfin, la précipitation par le chlorure de baryum, en milieu neutre, de SO_2 dans un troisième mélange d'une solution identique aux deux premières et au bout du même temps t permet de déterminer par iodométrie x' , molécules de SH_2 non combinées. Cette opération constitue une vérification des résultats précédents.

La nécessité impérieuse d'éviter les erreurs par les dosages « en retour » nous a conduits à employer des liqueurs titrées d'iode et d'hyposulfite centinormales. C'est avec ce titre, en effet, que le nombre de centimètres cubes mesuré dans les burettes graduées avait une précision suffisante pour que l'erreur sur la différence des volumes d'iode et d'hyposulfite soit ainsi ramenée à une valeur acceptable.

§ 14. — *EXEMPLES DETAILLES D'EXPERIENCES.*

PREMIER EXEMPLE.

Deux molécules de SH_2 pour une molécule de SO_2 .

Durée de contact : 60 minutes.

Température : 25° .

Mis en œuvre :

15 cm^3 d'une solution de SH_2 contenant 10,2 mg
d'où $x = 0,30$ millimolécule-gramme

5 cm^3 , 3 d'une solution de SO_2 , contenant 9,6 mg
d'où $y = 0,15$ millimolécule-gramme

Iodométrie des gaz non combinés : a) du total :

volume en excès d'iode N/100 : 46,8 cm^3

volume d'hyposulfite pour virage : 40,5 cm^3

soit : 6,3 cm^3 d'iode N/100

On a donc ici $x' + y' = 6,3$. La précision dans cette mesure s'évalue ainsi :

erreur maximum sur le volume en excès de la solu-

tion d'iode : 0,0125 cm^3

» » sur la mesure d'hyposulfite (1) : 0,1 cm^3

soit : 0,1125 cm^3

erreur maximum à craindre :
$$\frac{dx}{x} = \frac{0,1125}{6,3} = 0,0178 \text{ soit } 1,78 \%$$

ce qui est une erreur maximum très acceptable.

(1) Soit 0,05 cm^3 sur la lecture du ménisque et 0,05 cm^3 sur l'indétermination du changement de coloration.

b) après précipitation de SO_2 :

volume en excès d'iode N/100 : 46,8 cm^3
 volume d'hyposulfite pour virage : 41,3 cm^3

soit : 5,5 cm^3 d'iode N/100

d'où $x' = 0,0275$ millimolécule-gramme.

Un calcul analogue au précédent montre que l'erreur maximum à craindre est de :

$$\frac{dx}{x} = \frac{0,1125}{5,5} = 0,0204 \text{ soit } 2,04 \%$$

c) vérification par précipitation de SH_2 :

volume en excès d'iode N/100 : 46,8 cm^3
 volume d'hyposulfite pour virage : 46,05 cm^3

soit : 0,75 cm^3 d'iode N/100

L'on voit que : $0,75 + 5,5 \neq 6,3$

Le calcul de y' s'effectue comme suit :

$6,3 - 5,5 = 0,8$ d'où $y' = 0,004$ millimolécule-gramme.

$$R = \frac{(y - y') - \frac{(x - x')^2}{2}}{(y - y')} = 0,07 \text{ et } \frac{x - x'}{x} \times 100 = 91.$$

DEUXIEME EXEMPLE.

Une molécule de SH_2 pour une molécule de SO_2 .

Durée de contact : 30 minutes.

Température : 25° .

Mis en œuvre :

15 cm^3 d'une solution de SH_2 contenant 10,2 mg
 d'où $x = 0,30$ millimolécule-gramme

5,5 cm^3 d'une solution de SO_2 contenant 19,2 mg
 d'où $y = 0,30$ millimolécule-gramme

Iodométrie des gaz non combinés : a) du total :

volume en excès d'iode N/100 : 76,5 cm^3
 volume d'hyposulfite pour virage : 45 cm^3

soit : 31,5 cm^3 d'iode N/100

correspondant à la somme $x' + y'$. La précision dans cette mesure s'évalue ainsi : un calcul analogue à celui du premier exemple montre que l'erreur maximum à craindre est de :

$$\frac{dx}{x} = \frac{0,1125}{31,5} = 0,0035 \text{ soit } 0,35 \%$$

b) après précipitation de SH_2 :volume en excès d'iode N/100 : 76,5 cm^3 volume d'hyposulfite pour virage : 54 cm^3 soit : 22,5 cm^3 d'iode N/100d'où $y' = 0,1125$ millimolécule-gramme.

L'erreur maximum à craindre est dans ce cas :

$$\frac{dx}{x} = \frac{0,1125}{22,5} = 0,005 \text{ soit } 0,5 \%$$

c) vérification par précipitation de SO_2 :volume en excès d'iode N/100 : 76,5 cm^3 volume d'hyposulfite pour virage : 67,45 cm^3 soit : 9,05 cm^3 d'iode N/100L'on voit que : $9,05 + 22,5 \neq 31,5$.La valeur de x' s'établit comme suit : $31,5 - 22,5 = 9$ d'où $x' = 0,045$ millimolécule-gramme.

$$R = \frac{(y - y') - \frac{(x - x')}{2}}{(y - y')} = 0,32 \text{ et } \frac{x - x'}{x} \times 100 = 85.$$

RESULTATS OBTENUS

Les expériences dont on vient de donner deux exemples détaillés ont conduit aux résultats suivants.

Ces résultats sont exprimés par les valeurs des rapports R et R' et représentés par des tableaux et des courbes. Nous avons étudié successivement l'influence de la durée de réaction, de la composition du système réactionnel, de la dilution, de la température.

§ 15. — INFLUENCE DE LA DUREE DE REACTION.

a) Valeurs de R

Celles-ci sont très différentes suivant la composition du système réactionnel (fig. 11 et 12). Dans les deux cas étudiés cependant (proportions équimoléculaires ou $2 \text{SH}_2 + \text{SO}_2$) la valeur de R croît régulièrement en fonction de la durée de contact pour atteindre un maximum au bout de 60 minutes environ. La formation des acides thioniques est favorisée par la prolongation de la durée de contact des deux gaz.

INTERACTION DE SH_2 ET SO_2 EN SOLUTION
(2 MOLECULES DE SH_2 POUR 1 MOLECULE DE SO_2)

Valeurs du coefficient de desulfhydratation $R' = \frac{x-x'}{x} \times 100$ exprimant la proportion d'hydrogène sulfure éliminé

x : Nombre de molécules SH_2 mises en jeu
 x' : " , " , " restant après réactions.

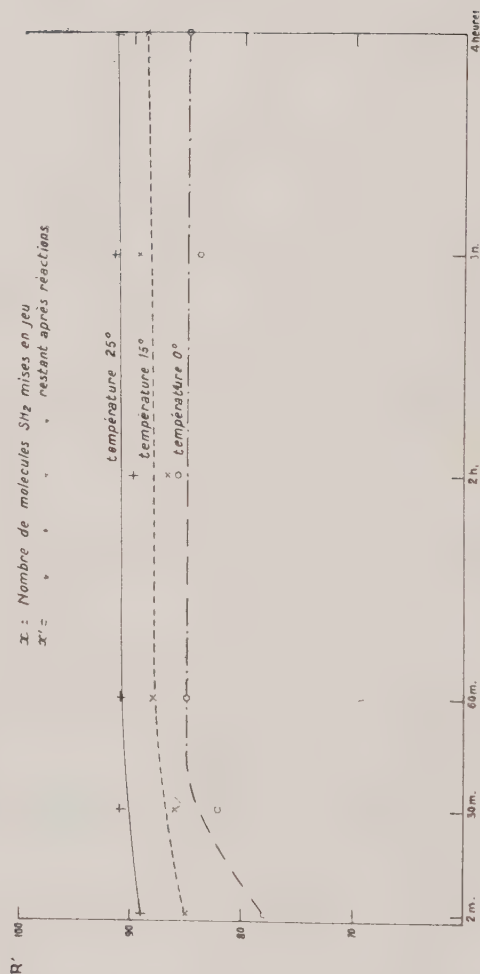


FIGURE 7

COURTESY I

Fig. 7. — Courbes montrant la réaction des deux gaz dissous, suivant les proportions de la réaction fondamentale. (Températures : 25°-15° et 0°).

INTERACTION DE SH_2 ET SO_2 EN SOLUTION (1 MOLECULE DE SH_2 POUR 1 MOLECULE DE SO_2)

Valeurs du coefficient de dérulfhydratation $R' = \frac{x-x'}{x} \times 100$
exprimant la proportion d'hydrogène sulfure éliminé

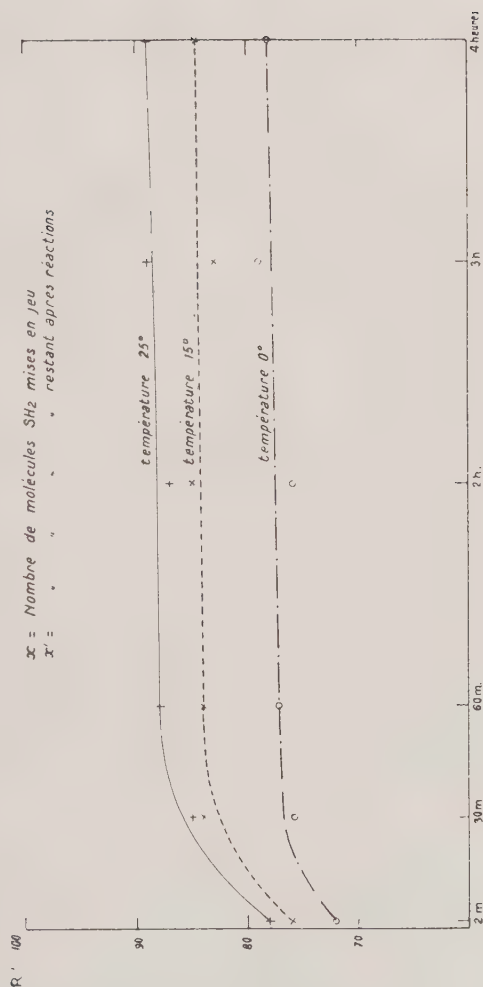


FIGURE 8

COURBES II

Fig. 8. — Courbes montrant la réaction des deux gaz dissous, en proportions équimoléculaires. (Températures : 25°-15° et 0°).

b) Valeurs de R'

Plusieurs séries d'essais représentées sur les figures 7 et 8 nous ont montré tout d'abord qu'à partir de 60 m. la courbe des valeurs du coefficient de désulfhydrisation R' , en fonction de durées de contact de plus en plus longues devenait sensiblement horizontale. Le coefficient R' prenant ainsi une valeur constante, nous en avons conclu que les recherches sur les réactions exercées entre les acides sulfhydrique et sulfureux devaient donc se porter plus particulièrement sur une durée de contact comprise entre 0 et 60 m.

Les figures 11 et 12 montrent qu'au bout de 2 m. (temps minimum permettant d'effectuer une mesure) R' a déjà une valeur élevée qui continue à croître régulièrement avec la durée de contact pour atteindre son maximum au bout de 60 m. La réaction est donc immédiate.

§ 16. — INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU SYSTEME REACTIONNEL.

a) Valeurs de R

Les courbes de valeurs de R en fonction de t ont été tracées sur les figures 11 et 12 en tenant compte de la composition suivante du système réactionnel :

Courbe III — 2 mol. de SH_2 pour 1 mol. de SO_2

Courbe IV — 1 mol. de SH_2 pour 1 mol. de SO_2 .

Ces courbes ont été tracées d'après les résultats consignés dans les tableaux I et II (fig. 9 et 10).

Dans le cas où SH_2 et SO_2 sont en contact dans les proportions correspondant à la réaction fondamentale (1), quelle que soit la température, la valeur du coefficient thionique R est pratiquement nulle au bout de 2 m. et atteint un maximum de 0,07 dans le cas le plus favorable au bout de 60 m. On peut dire que la formation d'acides thioniques est pratiquement négligeable.

Au contraire, si SH_2 et SO_2 sont mis en contact en proportions équimoléculaires, c'est-à-dire, correspondant à la réaction (2) de formation de l'acide pentathionique, la courbe IV montre que même à 0° et beaucoup plus encore à 25° , le coefficient thionique R prend dès la fin de la deuxième minute, une valeur relativement importante (0,25 à 25°) qui croît avec le temps jusqu'à un maximum de 0,35.

On en déduit que pour cette composition du système réactionnel, des acides thioniques se forment d'une façon beaucoup plus notable.

Nous avons effectué, d'autre part, des essais avec un grand excès de SH_2 (4 SH_2 pour 1 SO_2). R reste sensiblement égal à 0

TABLEAU I											
INTERACTION DE SH ₂ ET DE SO ₂ EN PROPORTIONS CORRESPONDANT A LA REACTION FONDAMENTALE											
Température	Millimoles-grammes de SH ₂ mises en jeu	Millimoles-grammes de SO ₂ mises en jeu	Durée de contact	Volume d'N/100 utilisé pour dosage du total des gaz non combinés après réaction	Volume d'N/100 utilisé pour dosage des lixés de SH ₂ après précipitation	Volume d'N/100 utilisé pour dosage de lixés de SO ₂ restant dans la solution après précipitation	Millimoles-grammes de SH ₂ restant dans la solution	Millimoles-grammes de SO ₂ restant dans la solution	Millimoles-grammes de SO ₂ restant dans la solution	Millimoles-grammes de SH ₂ restant dans la solution	Valeurs du coefficient $R = \frac{x-y}{x+y} \times 100$
0°	0,30	0,15	2 minutes	19,8 cm ³	13,2 cm ³	6,6 cm ³	0,066	0,033	78	0	0
"	0,30	0,15	10 —	18,9 —	12,6 —	6,3 —	0,063	0,0315	79	0	0,02
"	0,30	0,15	20 —	17,1 —	9,6 —	4,5 —	0,048	0,0225	84	0,025	0,02
"	0,30	0,15	30 —	16,2 —	10,8 —	5,4 —	0,054	0,027	82	0	0
"	0,30	0,15	40 —	11,8 —	8,4 —	3,4 —	0,042	0,017	86	0,017	0,03
"	0,30	0,15	50 —	14,3 —	10,2 —	4,1 —	0,051	0,0205	83	0,0205	0,04
"	0,30	0,15	60 —	12,45 —	9,0 —	3,0 —	0,045	0,017	85	0,017	0,04
15°	0,30	0,15	2 minutes	13,5 cm ³	9,0 cm ³	4,5 cm ³	0,045	0,0225	85	0,0225	0
"	0,30	0,15	10 —	11,4 —	7,8 —	3,6 —	0,039	0,018	87	0,018	0,01
"	0,30	0,15	20 —	10,8 —	7,2 —	3,6 —	0,036	0,018	88	0	0
"	0,30	0,15	30 —	11,8 —	8,4 —	3,4 —	0,042	0,017	86	0,017	0,03
"	0,30	0,15	40 —	11,2 —	7,8 —	3,4 —	0,039	0,017	87	0,017	0,02
"	0,30	0,15	50 —	8,6 —	6,6 —	2,0 —	0,035	0,01	89	0,01	0,05
"	0,30	0,15	60 —	9,2 —	7,2 —	2,0 —	0,038	0,01	88	0,01	0,04
25°	0,30	0,15	2 minutes	9,9 cm ³	6,6 cm ³	3,3 cm ³	0,033	0,0165	89	0,0165	0
"	0,30	0,15	10 —	10,5 —	7,2 —	3,3 —	0,036	0,0165	88	0,0165	0,01
"	0,30	0,15	20 —	6,8 —	4,0 —	1,2 —	0,024	0,008	92	0,008	0,04
"	0,30	0,15	30 —	7,6 —	5,4 —	2,2 —	0,027	0,011	91	0,011	0,02
"	0,30	0,15	40 —	6,5 —	6,8 —	1,9 —	0,033	0,0095	89	0,0095	0,03
"	0,30	0,15	50 —	7,0 —	6,0 —	1,0 —	0,050	0,005	90	0,005	0,07
"	0,30	0,15	60 —	6,3 —	5,5 —	0,8 —	0,0275	0,004	91	0,004	0,07

FIGURE 9

Fig. 9. — TABLEAU I. Réaction des gaz sulfhydrique et sulfureux dissous en proportions correspondant à la réaction fondamentale.

TABLEAU II INTERACTION DE SH_2 ET DE SO_2 EN PROPORTIONS EQUIMOLECULAIRES									
Température	Millimolécules-grammes de SH_2 mises en jeu	Millimolécules-grammes de SO_2 mises en jeu	Durée de contact	Volume d' $\text{N}/100$ utilisé pour dosage	Volume d' $\text{TN}/100$ utilisé pour dosage	Volume d' $\text{V}/100$ utilisé pour dosage	Millimolécules-grammes de SH_2 restant dans la solution après réaction	Millimolécules-grammes de SO_2 restant dans la solution après réaction	Valeur de l'expression $R = \frac{\sum (y-x)}{\sum (y-y)}$
0°	0,30	0,30	2 minutes	54,4 cm ³	16,6 cm ³	37,6 cm ³	0,084	0,188	72
"	0,30	0,30	10 —	52,4 —	16,2 —	36,2 —	0,081	0,181	73
"	0,30	0,30	20 —	46,3 —	13,8 —	32,5 —	0,069	0,1625	77
"	0,30	0,30	30 —	46,9 —	14,4 —	32,5 —	0,072	0,1625	76
"	0,30	0,30	40 —	46,2 —	14,4 —	31,8 —	0,072	0,159	76
"	0,30	0,30	50 —	42,4 —	13,2 —	29,2 —	0,060	0,146	78
"	0,30	0,30	60 —	43,0 —	13,8 —	29,2 —	0,069	0,146	77
15°	0,30	0,30	2 minutes	47,2 cm ³	14,4 cm ³	32,8 cm ³	0,072	0,164	76
"	0,30	0,30	10 —	45,3 —	13,8 —	31,5 —	0,069	0,1575	77
"	0,30	0,30	20 —	38,4 —	10,8 —	27,6 —	0,054	0,138	82
"	0,30	0,30	30 —	34,6 —	9,3 —	25,0 —	0,048	0,125	84
"	0,30	0,30	40 —	38,1 —	11,4 —	26,7 —	0,057	0,1335	81
"	0,30	0,30	50 —	32,0 —	9,0 —	23,0 —	0,045	0,115	85
"	0,30	0,30	60 —	33,1 —	8,6 —	23,5 —	0,048	0,1175	84
25°	0,30	0,30	2 minutes	42,0 cm ³	13,2 cm ³	28,8 cm ³	0,068	0,144	76
"	0,30	0,30	10 —	36,2 —	10,8 —	25,4 —	0,054	0,127	82
"	0,30	0,30	20 —	31,5 —	9,0 —	22,5 —	0,045	0,1125	85
"	0,30	0,30	30 —	31,5 —	9,0 —	22,5 —	0,045	0,1125	85
"	0,30	0,30	40 —	30,4 —	8,4 —	22,0 —	0,042	0,110	86
"	0,30	0,30	50 —	25,2 —	6,6 —	18,6 —	0,033	0,093	88
"	0,30	0,30	60 —	26,6 —	7,2 —	19,4 —	0,036	0,097	88

FIGURE 10

Fig. 10. — TABLEAU II. Réaction des gaz sulfhydrique et sulfureux dissous en proportions équimoléculaires.

quelles que soient les valeurs de la durée de contact t et de la température .

Une autre série d'essais avec un grand excès de SO_2 (1 SH_2 pour 2 SO_2) a montré que la valeur de R variait dans ce cas entre 0,35 et 0,45 suivant la durée de contact. Un grand excès d'acide sulfureux favorise donc la formation des acides thioniques.

b) Valeurs de R' .

Lorsque les gaz dissous sont au contact suivant les proportions de la réaction fondamentale (1) le coefficient de désulfhydrisation R' atteint presque immédiatement 90 % (à 25°) pour se fixer à un maximum de 91 % au bout d'une heure. A 0° , R' atteint 78 % dès la fin de la deuxième minute.

Lorsque les gaz dissous sont au contact en proportions équimoléculaires, les valeurs du coefficient R' sont nettement inférieures aux valeurs de ce même coefficient dans le cas précédent. C'est ainsi qu'à 25° au bout de 2 minutes la proportion de SH_2 éliminé atteint 78 % au lieu de 89 % dans le cas où l'on avait 2 SH_2 pour 1 SO_2 .

L'élimination de l'acide sulfhydrique est donc plus rapide lorsque les deux gaz se trouvent au contact suivant les proportions de la réaction fondamentale.

Un grand excès d'acide sulfhydrique (4 SH_2 pour 1 SO_2) élimine complètement l'acide sulfureux ($\frac{y - y'}{y} \times 100 \approx 100$ au bout de 2 minutes).

Un très grand excès d'acide sulfureux permet d'éliminer entièrement l'hydrogène sulfuré au bout d'un temps plus long que dans le cas précédent.

§ 17. — INFLUENCE DE LA DILUTION.

Comme nous l'avons dit, la nécessité d'assurer la conservation des solutions nous a obligés à les préparer très étendues; pour l'acide sulfhydrique 20 millimolécules-grammes par litre, pour l'acide sulfureux, 30 millimolécules-grammes par litre. Si l'on augmente encore la dilution, la précision des mesures diminue et il devient très difficile de donner des résultats certains.

Nous pouvons toutefois indiquer qu'avec des solutions 10 fois plus étendues (SH_2 : 2 millimolécules-grammes par litre ; SO_2 : 3 millimolécules-grammes par litre), nous n'avons pas pu déceler la formation d'acides thioniques même dans le cas où les gaz dissous étaient en présence dans la proportion de la réaction (2).

§ 18. — *INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.*

a) *Valeurs de R.*

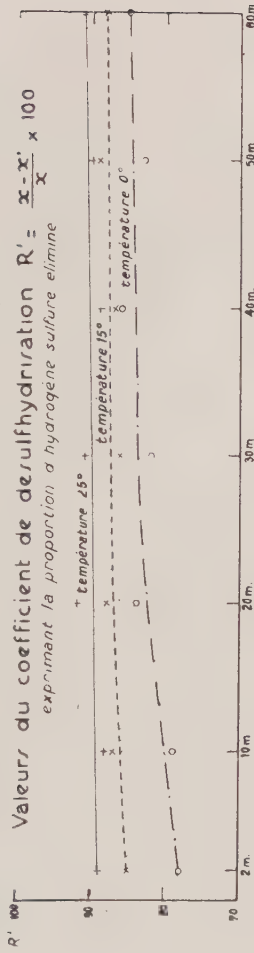
Les courbes III et IV rendent bien compte de l'influence de la température sur le coefficient thionique. La valeur de ce coefficient croît en effet, dans tous les cas, à mesure que s'élève la température, même lorsque les gaz dissous sont dans la proportion de la réaction fondamentale. Dans le cas le plus favorable à la formation des acides thioniques (1 SH_2 pour 1 SO_2) l'élévation de la température de 0 à 25° fait passer la valeur de R au bout de 2 minutes de 0,03 à 0,25.

b) *Valeurs de R'*

L'influence de la température s'exerce sur le coefficient de désulphydriation R' dans le même sens que sur le coefficient thionique R, l'élévation de la température favorisant l'élimination de SH_2 ; en particulier, dans le cas des gaz dissous en proportions équimoléculaires, l'élévation de la température de 0° à 25°, au bout de 60 m., fait passer la valeur de R' de 77 à 88 %.

INTERACTION DE SH_2 ET SO_2 EN SOLUTION (2 MOLECULES DE SH_2 POUR 1 MOLECULE DE SO_2)

Valeurs du coefficient de désulphydriation $R' = \frac{x-x'}{x} \times 100$
exprimant la proportion d'hydrogène sulfure éliminé



x = Nombre de molécules SH_2 mises en jeu
 x' = " " " restant après réactions
 y = " " " SO_2 mises en jeu
 y' = " " " restant après réactions

Valeurs du coefficient thionique $R = \frac{(y-y') \cdot (x-x')}{y \cdot y'}$
en fonction de la durée de contact

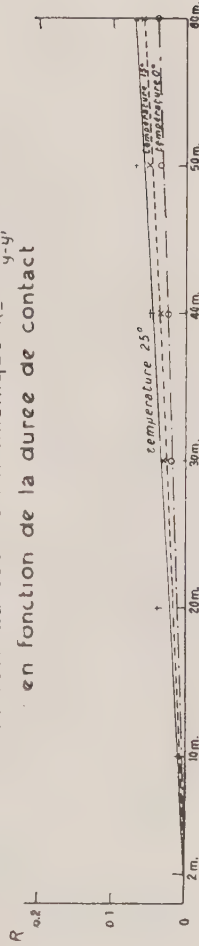
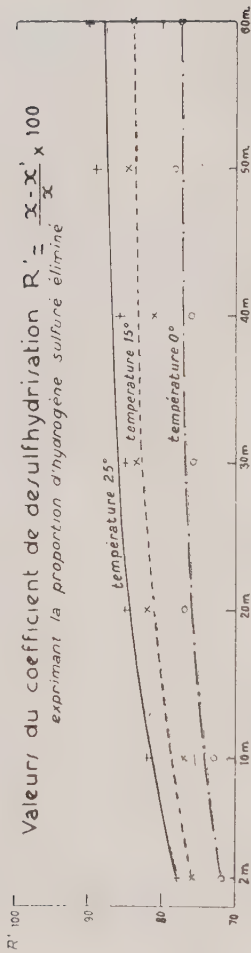


FIGURE 11

COURBES III

Fig. 11. — Valeurs du coefficient de désulphydriation et du coefficient thionique à 25°, 15° et 0° pour la réaction des deux gaz dissous suivant les proportions de la réaction fondamentale.

INTERACTION DE SH_2 ET SO_2 EN SOLUTION (1 MOLECULE DE SH_2 POUR 1 MOLECULE DE SO_2)



Valeurs du coefficient thionique $R = \frac{(y-y')-(x-x')}{y-y'}$ en fonction de la durée de contact

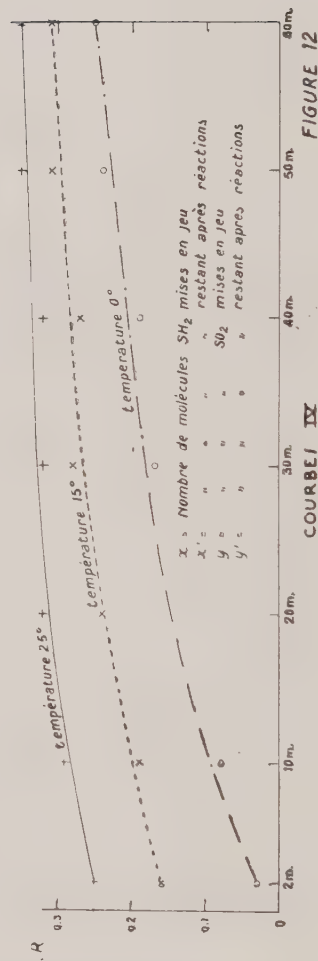


FIGURE 12

COURBE I IV

Fig. 12. — Valeurs du coefficient de désulfhydratation et du coefficient thionique à 25°, 15° et 0° pour la réaction des deux gaz dissous en proportions équimoléculaires.

CONCLUSIONS

Des essais qui précèdent, on peut tirer les conclusions suivantes :

1°) L'action de SH_2 sur SO_2 est immédiate. Dès qu'il est pratiquement possible de mesurer cette action, c'est-à-dire au bout de 2 minutes de contact environ entre les deux solutions, l'on constate que la proportion de SH_2 éliminé dépasse, dans tous les cas 70 % de la masse initiale de ce gaz mise en jeu.

2°) L'on constate aussi qu'au bout de 60 minutes de contact et quelles que soient la température et la proportion relative des deux gaz mis en présence, cette proportion de SH_2 éliminé prend une valeur pratiquement constante s'établissant suivant le cas, entre 75 et 90 %.

3°) Lorsque les gaz sulfureux et sulfhydrique sont au contact dans la proportion correspondant à la réaction fondamentale, c'est-à-dire 2 mol. de SH_2 pour 1 mol. de SO_2 :

a) à 25° la proportion de SH_2 éliminé atteint 89 % au bout de 2 minutes et reste ensuite pratiquement constante en fonction de t (90 % pour une durée de contact de 60 minutes).

Dans ce cas, la valeur de R s'élève légèrement de 0 à 0,07 cette dernière valeur était atteinte au bout d'une heure.

b) à 15 ° la proportion de SH_2 éliminé atteint 85 % dès la deuxième minute pour s'élever à 88 % au bout d'une heure.

Dans ce cas, la valeur de R croît plus lentement de 0 (2 minutes) à 0,06 (60 minutes).

c) à 0° la proportion de SH_2 éliminé atteint 78 % au bout de 2 minutes et croît jusqu'à 85 % au bout d'une heure.

Dans ce cas la valeur de R croît régulièrement de 0 (2 minutes) à 0,04 (60 minutes).

Ainsi, lorsque SH_2 et SO_2 sont mis en présence dans la proportion de 2 SH_2 pour 1 SO_2 , c'est surtout la réaction fondamentale qui a lieu. La disparition de SH_2 est favorisée par l'élévation de la température et cette dernière fait également légèrement augmenter la proportion de composés thioniques formés, — ces derniers se formant d'ailleurs en quantité pratiquement négligeable, — ce que nous devons attribuer, en partie, à la dilution de la solution.

Il est d'ailleurs logique que SH_2 et SO_2 mis en présence dans les proportions correspondantes à la réaction fondamentale se combinent suivant cette réaction plutôt que suivant les réactions polymoléculaires de formation des composés thioniques. Il est naturel de penser que la formation des acides thioniques étant, d'après les théories les plus récentes, subordonnée à la présence dans la solution d'un sous-oxyde SO , il est nécessaire, pour que les réactions secondaires se produisent, que les molécules de SO_2 se trouvent dans une proportion relative supérieure au rapport 1 pour 2.

4°) Lorsque les gaz sulfureux et sulfhydrique sont au contact dans la proportion de 1 molécule de SH_2 pour 1 molécule de SO_2 :

a) à 25° la proportion de SH_2 éliminé atteint 78 % au bout de 2 minutes et augmente lentement et régulièrement jusqu'à 88 % au bout d'une heure.

Dans ce cas la valeur de R qui atteint 0,25 au bout de 2 minutes croît régulièrement jusqu'à 0,35 au bout d'une heure.

b) à 15° la proportion de SH_2 éliminé atteint 76 % dès la deuxième minute et augmente lentement et régulièrement jusqu'à 84 % au bout d'une heure.

Dans ce cas, la valeur de R qui atteint 0,16 au bout de 2 minutes croît régulièrement jusqu'à 0,31 au bout d'une heure.

c) à 0° la proportion de SH_2 éliminé atteint 72 % au bout de 2 minutes et augmente lentement et régulièrement jusqu'à 77 % au bout d'une heure.

Dans ce cas, la valeur de R qui atteint 0,03 au bout de 2 minutes croît régulièrement jusqu'à 0,25 au bout d'une heure.

Ainsi, lorsque SH_2 et SO_2 sont mis en présence en proportion équimoléculaire, la valeur de R augmente, ce qui indique que les réactions secondaires se produisent d'une façon beaucoup plus notable.

La proportion totale de SH_2 disparu est un peu moins forte que dans le cas précédent — (elle ne dépasse en aucun cas 78 % au bout de 2 minutes) — mais en fonction de la durée de contact, la quantité totale de SH_2 disparu tend à prendre finalement, une valeur constante qui est sensiblement la même que celle obtenue dans les conditions du tableau I (2 SH_2 pour 1 SO_2). Les réactions secondaires sont très favorisées par l'élévation de la température. Un très grand excès d'acide sulfureux permet toutefois l'absorption totale de l'hydrogène sulfuré.

Il est à remarquer que l'ensemble des courbes tracées pour les différentes valeurs de R dans le cas des proportions équimoléculaires des deux gaz indiquent qu'à mesure que la tempé-

rature s'élève de 0 à 25° et que la durée de contact augmente de 2 à 60 minutes R tend à prendre une valeur maximum constante voisine de 0,35 et atteinte à une température légèrement supérieure à 25°.

Ces observations confirment la remarque ci-dessus, suivant laquelle, une proportion plus élevée de SO₂ favorise, ainsi que l'élévation de la température, des réactions polymoléculaires d'un ordre plus élevé que la réaction fondamentale.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les recherches que nous venons d'exposer permettent de mettre en relief les faits suivants :

1°) Pour préparer, doser et conserver commodément l'une et l'autre solution à l'abri de l'oxygène de l'air et de l'oxygène dissous dans l'eau, nous avons mis au point un dispositif qui nous a permis d'opérer constamment dans une atmosphère de butane à une pression très légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

Il a été vérifié dans plusieurs séries d'essais, l'efficacité de notre procédé en comparant les résultats obtenus avec ceux constatés en présence d'air.

Nous avons vérifié ainsi que notre méthode était d'une précision suffisante et pouvait être considérée comme sûre.

2°) Nous avons constaté que même en l'absence d'oxygène, une solution de SH_2 subit un abaissement de titre très lent, mais *continu* qui est pratiquement arrêté lorsque la solution sulfhydrique est conservée dans les mêmes conditions mais à l'abri absolu de la lumière. Ce résultat semblerait indiquer une lente décomposition du gaz sulfhydrique, sujet d'études que nous avons dû laisser de côté.

3°) Nous avons procédé à une étude expérimentale comparative des différentes méthodes de dosage connues pour titrer séparément d'abord les solutions de SH_2 et de SO_2 puis le mélange de ces solutions.

Nous avons choisi l'iodométrie comme méthode la meilleure dans tous les cas en éliminant, lorsque c'était nécessaire, par précipitation, l'un des deux gaz dissous.

4°) Ayant admis que l'iode était sans action sur les composés thioniques, nous avons observé que l'interaction de SH_2 et de SO_2 était pratiquement instantanée et qu'elle atteignait son rendement maximum au bout d'une heure de contact entre les deux solutions.

5°) Etant donné l'extrême complexité des réactions probablement successives entre SH_2 et SO_2 et la formation possible de composés thioniques mal connus, nous avons défini un « coefficient thionique » R qui permet de caractériser l'importance

des réactions de formation des acides thioniques par rapport à la réaction fondamentale :



6°) Nous avons étudié les variations de la valeur de ce coefficient en fonction de divers facteurs :

a) dans le cas où SH_2 et SO_2 étaient mis en contact dans la proportion de la réaction fondamentale (2 mol. de SH_2 pour 1 mol. de SO_2) ;

b) dans le cas où SH_2 et SO_2 étaient mis en contact dans la proportion équimoléculaire (1 molécule de SH_2 pour 1 molécule de SO_2).

La valeur de R en fonction de la durée de contact des solutions a été représentée dans chacun des deux cas ci-dessus : à 25°, à 15° et à 0°.

7°) Nous avons représenté par des courbes, les valeurs du « coefficient de désulfhydrisation » $R' = \frac{x - x'}{x} \times 100$,

correspondant à la proportion de SH_2 éliminé au contact de SO_2 dans chacun des cas (a) et (b) ci-dessus, en fonction de la durée de contact des solutions et aux températures 25°, 15° et 0°.

En conclusion, on peut dire qu'il est possible de décomposer la presque totalité de l'hydrogène sulfuré dissous et de récupérer à peu près les 9/10 du soufre qu'il contient en réalisant des conditions expérimentales dont les limites n'ont pas à être très strictement observées.

*
**

Les applications pratiques possibles de ces résultats ne sont pas sans intérêt.

On sait que le problème de l'utilisation rationnelle des combustibles trouvés dans notre sous-sol est capital du point de vue national. Les années cruciales 1940-1945 ont fait sentir plus que jamais à l'industrie à quel point la France était tributaire des pays étrangers au point de vue de son approvisionnement en charbon. Nous avons eu personnellement à distiller différents « combustibles de remplacement » pour suppléer à l'insuffisance de la houille.

Or, parmi toutes les catégories de ces combustibles, il en est un dont l'emploi était particulièrement indiqué dans notre région. Les lignites du Sud-Est de la France et spécialement du Bassin de Fuveau constituent une ressource très importante.

Malheureusement, la distillation de ces lignites à haute température (environ 1.000°) si elle fournit en moyenne par tonne près de 300 mètres cubes de gaz contenant environ 55 % d'hydrogène et 30 % de méthane, c'est-à-dire un gaz combustible très appréciable, elle produit en contre-partie, une proportion relativement élevée d'un gaz extrêmement nocif du point de vue de sa distribution et de son utilisation dans des brûleurs, l'hydrogène sulfuré.

Certains échantillons de lignite contiennent jusqu'à 9 % de soufre nuisible ; la teneur moyenne se situe autour de 5 %. C'est un inconvénient très sérieux et pour l'emploi industriel dans des foyers et pour la distillation en vue de l'obtention du gaz.

L'épuration de SH_2 dans le gaz de houille se pratique couramment à l'aide d'oxyde de fer précipité, sous-produit de la fabrication de l'aluminium à partir de la bauxite. Cette solution n'est, en fait, acceptable que si la proportion d'hydrogène sulfuré n'est pas trop élevée. En outre, le produit final obtenu, lorsque la masse épurante cesse d'être régénérable par l'oxygène de l'air, ne constitue plus qu'un résidu d'une faible valeur marchande, car il faut mettre en jeu une série de séparations physiques et chimiques relativement compliquées et coûteuses pour en extraire les quelque 50 % de soufre qu'elle contient.

Au contraire, s'il était possible d'obtenir *directement* à partir de l'hydrogène sulfuré du gaz de ville un précipité de soufre, on aurait du même coup un produit de haute valeur commerciale et d'emploi courant. Cette préparation pourrait se faire, comme nous venons de le montrer, en faisant barboter le gaz non épuré dans une solution de gaz sulfureux.

Le gaz sulfureux lui-même pourrait sans doute être obtenu à partir de l'hydrogène sulfuré en brûlant une partie du soufre.

Nos essais ont montré qu'à la température ordinaire ($15-25^{\circ}$) la réaction de SH_2 sur SO_2 est immédiate et qu'au bout de quelques minutes, près de 90 % de l'hydrogène sulfuré a disparu. Ces conditions se prêtent sinon à une épuration totale, du moins à un dégrossissage de la désulfuration à l'échelle industrielle qui permettrait ensuite une épuration par les moyens ordinaires.

Il faut remarquer aussi que les réactions de formation des acides thioniques, réactions que nous devons considérer étant donné le but à atteindre, comme parasites et donc à éliminer, se produisent surtout lorsque SH_2 et SO_2 se présentent en quantités équivalentes (1 molécule pour 1 molécule).

Le rendement maximum (c'est-à-dire la disparition de SH_2 suivant la réaction fondamentale $\text{SO}_2 + 2 \text{SH}_2 = 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$) sera atteint lorsque les proportions relatives de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride sulfureux correspondront respectivement à 2 molécules du premier gaz pour 1 molécule du second. L'on devra donc tendre à réaliser cette proportion. Mais alors, les courbes précédemment tracées montrent que la disparition de SH_2 ne sera pas *totale*. Il faudra envisager une épuration complémentaire à l'oxyde de fer par exemple, mais pour une proportion de SH_2 qui sera de l'ordre d'environ 10 % seulement de la quantité totale de ce gaz à éliminer, ce qui ramène le problème à des limites acceptables.

Nous voyons donc se dessiner une perspective industrielle intéressante à un triple point de vue :

— la possibilité d'une épuration du gaz de ville sans dépenses d'agents intermédiaires coûteux d'achat et de transport (oxyde de fer pulvérulent) ou tout au moins avec une faible dépense de ces agents ;

— la récupération d'un produit de valeur, le soufre et cela d'autant plus que ce corps existera en plus grande quantité dans le combustible soumis à la distillation ;

— l'emploi généralisé des lignites, même très sulfureux, pour la fabrication du gaz de ville, c'est-à-dire une utilisation nouvelle non négligeable, soit dans les usines à gaz des agglomérations urbaines, soit aux Mines mêmes avec transport du gaz produit par feeder à longue distance.

Une solution nouvelle serait ainsi apportée au problème de l'utilisation rationnelle d'un combustible trouvé dans le sous-sol national par un débouché important ouvert aux lignites de Provence. Un essor serait donné à ces Mines, dont les conséquences économiques et même sociales pourraient être des plus heureuses.

BIBLIOGRAPHIE

1. CLUZEL. — *Annales de Chimie et de Physique*, t. **84** (1812), p. 162.
2. BAKER. — *J. Chem. Soc.*, t. **65** (1834), p. 623.
3. MELLOR et RUSSEL. — *J. Chem. Soc.*, t. **81** (1912), p. 1.272.
4. MULDER. — *Jahresbericht* (1856), p. 86.
5. CORENWINDER. — *Comptes rendus*, t. **53** (1861), p. 140.
6. GRIPON. — *Comptes rendus*, t. **56** (1863), p. 1.137.
7. DE LUCA et UBALDINI. — *Comptes rendus*, t. **64** (1867), p. 1.200.
8. MYERS. — *J. prakt. Chem.*, t. **108** (1869), p. 123 et *Comptes rendus*, t. **74** (1872), p. 195.
9. LOSANITSCH. — *Berichte* (1908), p. 4.656.
10. BAKER. — *Chem. News*, t. **99** (1909), p. 126 et t. 103 (1911), p. 173.
11. LEWIS et RANDALL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. **40** (1918), p. 362.
12. RANDALL et BICHOWSKI. — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. **40** (1918), p. 363.
13. TAYLOR et WESLEY. — *J. Phys. Chem.*, t. **31** (1927), pp. 216-230.
14. SHAFFNER et HILBIG. — *Cités par SOREL* (La Grande Industrie Chimique Minérale), pp. 33-34.
15. BERTHELOT. — *Comptes rendus*, **108-773-1889**.
16. FÆRSTER et HORNIG. — *Z. anor. Chem.*, **125-26-1922**.
17. RASCHIG. — *Schwefel und Stickstoff Studien*, **1924-273**.
18. DEBUS. — *Chem. News*, **57-87-1888**.
19. SOBRERO et SELMI. — *Ann. Chim. Phys.* (3), **28-210-1850**.
20. LEWES. — *J. Chem. Soc.* (39), **68-1881**.
21. SPRING. — *Ann.*, **97-116-1879** et **213-329-1882**.
22. SPRING. — *Rec. trav. chim.*, **25-253-1906**.
23. KNOX. — *Z. Electrochemie*, **12-479-1906**.
24. BENNET. — *J. Chem. Soc.*, **121-1794-1922**.
25. KEMP et BAUR. — *Ab. K. Gesundheits Amt.*, **26-297-1907**.
26. KOLTHOFF. — *Chem. Weekblad*, **16-1154-1919**.

27. MILBAUER. — *Z. anal. Chem.* **48**-17-1909.
 28. SWEENEY, OUTEAULT et WITHZOW. — *J. Ind. and Engin. Chem.*,
9-949-1917.
 29. KOLTHOFF. — *Pharm. Weekblad*, **61**-841-1924.
 30. ALSTERBERG. — *Biochem. Z.*, **172**-223-1926.
 31. DUPASQUIER. — *Ann. Ch. Phys.*, **2**-73-1840.
 32. BUNSEN. — *Ann. Chem.*, **86**-265-1853.
 33. VOLHARD. — *Ann.* **242**-93-1887.
 34. BERG. — *Bull. Soc. Chim. (3)*, **23**-499-1900.
 35. DUNOYER. — Essai d'une méthode pour la mesure des gaz dissous
dans l'eau (*Journ. de Phys. et le Radium I* - 1928).
 36. KESSLER. — *Pogg. Ann.*, t. **74**, p. 253-1849.
 37. KESSLER. — *Pogg. Ann.*, t. **74**, p. 250-1849.
 38. LENOIR. — *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. **62**, p. 253-1847.
 39. LUMIÈRE et SEYEWETZ. — *Bull. Soc. Chim. (3)*, **27**-793-1902.
 40. WEITZ et ACHTERBERG. — *Ber.*, **61**-399-1928.
 41. THOMSON. — *Philos. Mag.*, **12**-441-1826.
 42. WACKENRODER. — *Ann.*, **60**-189-1846.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

Pages

Travaux antérieurs : Réaction entre gaz	10
Réactions en solution	13

PREMIERE PARTIE

Préparation et Conservation des Solutions

CHAPITRE I. - *Recherches en vue d'une technique expérimentale :*

1. - Difficultés dues à la conservation et à l'utilisation..	15
2. - Appareillage	17
3. - Mode opératoire	19

CHAPITRE II. - Contrôle de la méthode expérimentale :

§ 4. - Solutions sulfhydriques	20
§ 5. - Solutions sulfureuses	26

DEUXIEME PARTIE

Etude des Méthodes de Dosage des Solutions Simples et Complexes

CHAPITRE I. - Dosage des solutions simples :

§ 6. - Gravimétrie	33
§ 7. - Volumétrie	34

CHAPITRE II. - Dosage des solutions complexes :

§ 8. - Méthode par dégazage	36
§ 9. - Méthodes mixtes par précipitation et volumétrie..	38
§ 10. - Appareillage	39

TROISIEME PARTIE

Etude de la Réaction des deux Gaz dissous

§ 11. - Réactions à envisager	43
§ 12. - Analyse du milieu réactionnel	44
§ 13. - Mode opératoire	46
§ 14. - Exemples détaillés d'expériences	47
§ 15. - Influence de la durée de réaction	49
§ 16. - Influence de la composition du système réactionnel	52
§ 17. - Influence de la dilution	55
§ 18. - Influence de la température	56
CONCLUSIONS	59

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES 63BIBLIOGRAPHIE 67

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. CHOUX

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Aix, le 27 Janvier 1951

Le Recteur de l'Académie d'Aix-Marseille,

J. BLACHE

